



Titre: Étude de la mise en émulsion de fluides pétroliers en contexte

Title: industriel

Auteur: Benjamin Brocart

Author:

Date: 2006

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Brocart, B. (2006). Étude de la mise en émulsion de fluides pétroliers en contexte industriel [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.

Citation: <https://publications.polymtl.ca/7745/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7745/>

PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**

Advisors:

Programme: Unspecified

Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA MISE EN ÉMULSION DE FLUIDES PÉTROLIERS EN CONTEXTE
INDUSTRIEL

BENJAMIN BROCARD
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
PHILOSOPHAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)
MARS 2006

© Benjamin Brocard, 2006.



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-17972-7

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-17972-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DE LA MISE EN ÉMULSION DE FLUIDES PÉTROLIERS EN CONTEXTE
INDUSTRIEL

présentée par : BROCARD Benjamin

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophae doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. PERRIER Michel, Ph.D., président

M. TANGUY Philippe A., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. DUBOIS Charles, Ph.D., membre

M. BERTRAND Joël, D.Ing., D.Sc., membre

Remerciements liminaires

A l'issu de ce travail de (très) longue haleine, je tiens à remercier le professeur Philippe Tanguy qui a encadré cette thèse, et également borné à plusieurs reprises le chemin vers son achèvement. Je lui dois aujourd'hui ma vision des phénomènes d'échange ; il me reste à acquérir du pragmatisme et de la rigueur. Il me faut également remercier le professeur François Bertrand, un temps codirecteur de ce travail, pour sa disponibilité et les quelques connaissances numériques qu'il m'a transmises. Ce travail doit également beaucoup à l'amicale pression de Jacques Bousquet et de Maurice Bourrel de la société Total.

Ma reconnaissance va enfin aux membres du jury, et en premier lieu au professeur Perrier qui a bien voulu le présider.

Enfin, tant de visages habitent encore mes souvenirs, qu'il serait sans doute trop long de tous les citer. Que chacun soit également remercié pour sa contribution.

Résumé

La production industrielle d'émulsions est un défi pour le génie des procédés. Cette opération, dans un contexte industriel, doit prendre en compte non seulement les contraintes liées aux grands débits souhaités, mais aussi la physico-chimie particulière des systèmes utilisés. Notre travail se place dans le contexte de la production d'émulsions pétrochimiques de faible viscosité pour lesquelles les contraintes de qualité sont imposées par la commercialisation. On souhaite obtenir une émulsion stable pendant plusieurs mois, de granulométrie contrôlée. Ces propriétés sont obtenues tout d'abord grâce à un travail important sur la formulation du produit considéré, qui permet, dans les conditions idéales du laboratoire de définir la composition du mélange de tensioactifs à utiliser. Elles sont ensuite à reproduire pour un produit obtenu industriellement, ce qui demande de mettre au point un procédé de mise en émulsion à l'échelle voulue, permettant si possible une production en continu pour augmenter les volumes produits.

L'opération de mise en émulsion ne peut être considérée comme une simple opération de mélange ou d'agitation. En effet, il s'agit dans ce procédé de former une dispersion d'une phase liquide dans une autre, tout en permettant la stabilisation cinétique de cette dispersion par des agents interfaciaux. Il faut donc à la fois apporter de l'énergie au système pour assurer le mélange des phases et créer de la surface mais aussi respecter la cinétique des différents phénomènes interfaciaux.

L'approche classique de la mise au point de ces procédés consiste à maximiser la quantité d'énergie dispersée en employant des outils de mise en émulsion tournant à forte vitesse ou fonctionnant sous fortes pertes de charge. Néanmoins, il est difficile de choisir a priori le meilleur outil de production en fonction par exemple de la taille de goutte typique à atteindre. Cette approche mécanique et hydrodynamique ne tire que peu

parti de la possibilité d'obtenir de basses tensions interfaciales que permettent les tensioactifs présents dans les émulsions, ce qui ouvrirait la voie à des procédés développant des énergies dissipées moindres.

Dans ce travail, nous avons étudié à l'échelle pilote, mais aussi semi-industrielle et industrielle la mise en émulsion en continu d'une émulsion pétrolière. Différents outils, testés à différentes échelles, ont pu être classés en termes d'efficacité sur la base de l'énergie dissipée au sein de la géométrie rotor-stator. Nous proposons d'évoluer cette énergie à partir de critères géométriques (distance entre dents, entrefer) et mécanique (vitesse de rotation, débit), ce qui permet de comparer ces différents outils entre eux. Il apparaît également que cette énergie n'est pas le seul critère dimensionnant et que le temps d'application de l'énergie turbulente est également primordial.

En effet, il est primordial, dans l'opération de mise en émulsion, d'assurer une bonne couverture interfaciale par les agents de surface. Augmenter le temps de résidence d'une émulsion dans la zone de forte dispersion d'énergie augmente le temps disponible pour que le tensioactif soit transporté à la surface avant que la coalescence n'entre en jeu. Cette meilleure couverture de la surface stabilise l'émulsion pendant sa formation.

Partant de ce constat, et en poussant le raisonnement, il est naturel de vouloir augmenter la quantité de tensioactif à l'interface. La formulation finale étant fixée, il est proposé de séparer l'opération de mise en émulsion en deux étapes. La première étape consiste en la fabrication d'une émulsion concentrée en phase dispersée. Nous montrons que cette émulsion, fine et relativement monodisperse, peut être fabriquée avec un apport faible d'énergie. La deuxième étape est une simple étape de dilution. La réussite de cette étape dépend en particulier de la capacité des tensioactifs considérés à se partager préférentiellement en faveur de l'interface. Cette démarche ouvre la possibilité de fabriquer industriellement des concentrés d'émulsions, ce qui permet par exemple

d'approvisionner les consommateurs avec des quantités plus faibles, en leur laissant le soin de procéder à la dilution pour l'utilisation finale.

Le besoin de modéliser numériquement les opérations de mise en émulsion se fait sentir pour raccourcir les étapes de mise au point expérimentales. Cette modélisation peut être envisagée sous les aspects hydrodynamiques et physico-chimiques. La simulation numérique d'écoulements turbulents extrêmement complexes comme ceux rencontrés dans les outils de type rotor-stator (importantes différences d'échelles, faibles entrefers, pièces en rotation rapide) reste difficile et demande un fort travail de développement. Des pistes de travail sont proposées, qui reposent essentiellement sur la séparation de ces problèmes en sous-problèmes particuliers (turbulence, objets en mouvement, objets en rotation ...). Pour être pertinente, la modélisation physico-chimique passe par la modélisation du partage des tensioactifs entre les phases. Une approche est suggérée qui permet de retrouver les tendances expérimentales observées et contribue à la compréhension des mécanismes à l'œuvre dans la mise en émulsion. Il est néanmoins nécessaire de la compléter par une approche dynamique, incluant la cinétique des transferts entre les phases.

Les résultats de ce travail, appliqués en premier lieu à l'émulsion considérée ont abouti à une mise en oeuvre industrielle. Ils sont également utilisables (et utilisés) comme des outils qualitatifs mais pertinents dans d'autres contextes, que ce soit la mise au point d'autres procédés de mise en émulsion (bitumes, latex) ou bien dans la compréhension des mécanismes de formation d'émulsions dans les installations de production pétrolière.

Abstract

The industrial production of emulsions is still a challenge for chemical engineers. In an industrial context, one has to take into account the high outputs needed for profitability as well as the particular physicochemical properties of the very system in play. We are dealing in this work with the production of low viscosity petrochemical emulsions, the quality of which is imposed for by commercial consideration. The emulsion is to be stable for month, with a controlled granulometry. These properties are first obtained at the lab scale by optimizing the formulation of the emulsion. They are then to be recovered at the industrial scale. One then needs to design a process at the required scale, preferably allowing for a continuous production.

Emulsion production is not a classical mixing and agitation process. Indeed, one needs to disperse a liquid phase in an other liquid and allows stabilizing agents to properly cover the interface. On needs to bring enough energy to mix and transport the liquids, but also create the interfacial area and respect the kinetics of all interfacial mechanisms.

The classical way to design emulsion production processes is to maximize the dispersed energy by using high-speed mixers or high-pressure homogenizers. However, it is difficult to select the right mixing tools based on criteria such as the targeted mean droplet size. Moreover, this method doesn't take any profit from low interfacial tensions that can be obtained due to the presence of interfacial agents in the emulsion.

In this work, we studied at the pilot scale as well as the industrial scale the continuous production of a gasoil-based emulsion. Various mixing tools were studied and can be ranked based on the local dissipation rate of energy. The energy can be evaluated using geometrical parameters (distance between stator teeth, clearance) and mechanical parameters (rotation speed, output). It appears that the energy alone is not the only

parameter to consider and that residence time in the high-energy region of the flow is also of primary importance.

Increasing the residence time in this high-energy zone increases the interfacial coverage by interfacial agents. This can induce a stabilisation of the emulsion during its formation. This simple reasoning leads to the conclusion that an increase of the surfactant concentration during the production would be beneficial. However, as the final formulation is imposed, we propose to split the production process into two steps. The first step is the production of a concentrated emulsion under low energy input, the second step being a simple dilution. The size of the emulsion produced in the first step is controlled by the surfactant concentration and possibility to dilute by its partitioning in the phases and at the interface. This protocol leads to the possibility to industrially produce concentrated emulsions that can be delivered to the customer who can proceed with the dilution in his installations.

Using a numerical simulation can reduce the experimental work needed to design an emulsion production process. The simulation work can be split into a hydrodynamic part and a physicochemical part. The numerical simulation of turbulent flows in highly complex geometries like rotor-stator mixers is still challenging and requires further developments. Possible working areas are proposed, on specific topics that can be worked on separately: turbulence modelling, moving and rotating structures. On the physicochemical side, a modelling of the partitioning is proposed that helps in interpreting the experimental results. However, dynamical and kinetical aspects have still to be integrated.

The results obtained in this work have been applied for an industrial production of the considered emulsion. They are however also used as qualitative but relevant tools in other emulsion production contexts. This is the case for bitumen emulsion or polymer

latexes but also to better understand emulsion formation in crude oil production facilities.

Table des matières

Remerciements liminaires	iv
Résumé.....	v
Abstract	viii
Table des matières.....	xi
Liste des tableaux.....	xiv
Liste des figures	xv
Liste des sigles et abréviations.....	xix
Introduction.....	1
Chapitre 2: Revue de la littérature	5
2.1 Rupture de gouttes en régime laminaire.....	5
2.1.1 Mise en situation.....	5
2.1.2 Modes de rupture	8
2.2 Rupture en milieu turbulent	11
2.2.1 Description de la turbulence	11
2.2.2 Mécanismes de rupture en milieu turbulent.....	13
2.3 Temps caractéristiques.....	15
2.3.1 Régime laminaire	16
2.3.2 Régime turbulent.....	16
2.4 Coalescence.....	17
2.4.1 Fréquence de collision	18
2.4.2 Drainage	19
2.4.3 Rupture du film	21
2.5 Rôle du surfactant	21
2.5.1 Les surfactants.....	22
2.5.2 Propriétés	22
2.5.3 Tension interfaciale effective.....	25
2.5.4 Prévention de la coalescence.....	26

2.6	Modélisation de l'émulsification.....	27
2.6.1	Dynamique de la population de gouttes	28
2.6.2	Equation d'équilibre de population.....	28
2.6.3	Coalescence.....	29
2.6.4	Rupture.....	30
2.6.5	Prise en compte de la quantité de surfactant	31
2.7	Pratique de la mise en émulsion.....	31
2.7.1	Outils de mise en émulsion	32
2.7.2	Influence des différents paramètres	38
2.7.3	Rôle du surfactant	40
2.8	Analyse et objectifs	42
Chapitre 3: Procédés de mise en émulsion en régime turbulent		44
3.1	Présentation de l'article.....	44
3.2	Design of In-Line Emulsification Processes of Water-in-Oil Emulsions	47
3.2.1	Abstract	47
3.2.2	Introduction	48
3.2.3	Product and analytical tools	49
3.2.4	Experimental set-up and mixers.....	51
3.2.5	Fundamentals	54
3.2.6	Estimation of power density	56
3.2.7	Effect of recycling.....	60
3.2.8	Influence of the kinetics of surfactants	64
3.2.9	Design of in-line process.....	65
3.2.10	Conclusion	66
3.2.11	List of symbols.....	66
3.2.12	References.....	67
3.3	Conclusion	69
Chapitre 4: Mise en émulsion en régime laminaire		72
4.1	Présentation de l'article.....	72

4.2	Comparison of Mixing Technologies for the Production of Concentrated Emulsions	74
4.2.1	Abstract	74
4.2.2	Introduction.....	74
4.2.3	Methods and Materials.....	77
4.2.4	Results and Analyses	82
4.3	Conclusion	97
4.4	Nomenclature	97
4.5	References.....	98
4.6	Acknowledgements.....	99
4.7	Conclusion	100
	Chapitre 5: Modélisation de la mise en émulsion	102
5.1	Introduction	102
5.2	Approche de la simulation numérique de la mise en émulsion.....	104
5.2.1	Simulation des écoulements turbulents.....	104
5.2.2	Simulation de l'évolution des distributions de taille de particules	115
5.2.3	Difficultés et perspectives.....	120
5.3	Partage des tensioactifs entre l'huile, l'eau et l'interface.	124
5.3.1	Partage du tensioactif.....	124
5.3.2	Application et comparaison aux expériences.....	132
5.3.3	Discussion : cinétique de partage.....	138
5.4	Conclusion	140
	Chapitre 6: Discussion générale.....	141
	Chapitre 7: Conclusion générale et recommandations.....	144
	Références.....	145
	Annexe	152
	Brevet FR2801057	152

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : paramètres pour l'estimation de la fréquence de collision pour deux particules de même taille et en négligeant les interactions hydrodynamiques. [Chesters, 1991].....	18
Tableau 2-2 : vitesses de drainage et temps de drainage en fonction des conditions aux limites sur les surfaces. [Ottino, 2000]	20
Tableau 2-3 : principales caractéristiques des rotors-stators lisses et dentelés. D'après [Dalmazzone, 2000].....	40
Table 3-1: densities and viscosities of the phases.....	50
Table 3-2: Description of the in-line emulsification devices	52
Table 3-3: comparison of power densities, energy densities and maximum diameters obtained by the classical evaluation (referred to 1) and the geometrical evaluation (referred to 2).....	59
Tableau 5-1 : valeurs des constantes du modèle κ - ε	107

Liste des figures

Figure 2-1: Effet du type d'écoulement sur le nombre capillaire critique. Les résultats expérimentaux sont présentés pour $\alpha = 1, 0$ (○), $0,8$ (△), $0,6$ (◇), $0,4$ (▽), $0,2$ (×). Les courbes pleines proviennent de la théorie des petites déformations et les courbes pointillées de la modélisation en cylindres. D'après [Bentley & Leal 1986b].	7
Figure 2-2 : modes de rupture d'une goutte. D'après [Ottino et al., 2000]	8
Figure 2-3 : rupture de gouttes dans l'écoulement chaotique entre deux rouleaux. On observe les elongations et ruptures successives des gouttes. [Tjahjadi et Ottino, 1991].	10
Figure 2-4 : représentation des conditions aux limites.	20
Figure 2-5 : évolution de la tension interfaciale avec la concentration d'un agent interfaciale. Mise en évidence de la concentration micellaire critique CMC.	24
Figure 2-6 : consommation de puissance pour différents agitateurs. Mise en évidence du nombre de puissance. [Bates et al, 1963].	33
Figure 2-7 : Nombre capillaire critique (ici nombre de Weber, We) en fonction du rapport des viscosités des phases, obtenues dans un outil de mise en émulsion présentant un écoulement de type Couette. La courbe pleine représente les valeurs obtenues par Grace [Grace, 1982]. [Schubert et Armbruster, 1992]	35
Figure 2-8 : tête de mélange pour réacteur discontinu. Charles Ross & Son, U.S.A.	36
Figure 2-9 : têtes de mélange Ultra-Turrax (Ika, Allemagne) pour réacteurs discontinus. a- Mono-étagée. b- Multi-étagée.	36
Figure 3-1: Micrographs of water in fuel emulsions. a: Unstable water in fuel emulsion. b: Stable water in fuel emulsion	51
Figure 3-2: Experimental set-up.	53

Figure 3-3: Schematic representation of rotor-stator geometries. a- Colloid mill. b- Perforated and slotted rotor-stator. c- Toothed rotor-stator	54
Figure 3-4: Schematic representation of a burst of power density. V is the tip velocity of the rotor, a is the spacing between two stator teeth	58
Figure 3-5: Number of loops needed to reach stability in relation with the energy density E_v related to the volume fraction of disperse phase Φ_d . Note that emulsification devices of different scales are considered.	61
Figure 3-6: Recirculation around the mixer head	63
Figure 3-7: tête de mélange de l'outil X-series de Charles Ross and Son.....	70
Figure 4-1: Ultra-Turrax T8, immersed in an emulsion.....	78
Figure 4-2: IKA mixing vessel.....	79
Figure 4-3: IKA MKD Blender.....	80
Figure 4-4: mixing paddles	80
Figure 4-5: Mean diameter and distribution span for emulsions produced with an Ultra-Turrax. Water/Surfactant = 6 (by weight).	83
Figure 4-6: Optical microscope observation of an emulsion formed with an Ultra-Turrax. Water content is 37.5%, water/surfactant = 6 (by weight).	83
Figure 4-7: Influence of agitation on mean diameter as a function of water content. Water/surfactant = 6 (by weight).....	85
Figure 4-8: viscosity evolution during emulsion production measured in an ARES RDA rheometer. Shear rate is constant (50 s ⁻¹). Final conditions: 60% water, water/surfactant = 6 (by weight). Addition is completed at 1200 s.....	87
Figure 4-9: frequency sweep performed at 1 Pa and 25°C on an emulsion containing 60% water.....	89
Figure 4-10: stress sweep at 1 Hz and 25°C performed on an emulsion containing 60% water.....	90

Figure 4-11: variation of the mean diameter $d_v(50,0)$ and of distribution span as a function of surfactant concentration. Water content is 60%. Blue curve: magnetic stirrer. Red curve: mixing vessel.	91
Figure 4-12: interfacial tension as a function of time and surfactant concentration in the oil phase.....	92
Figure 4-13: interfacial tension at 100 s as a function of surfactant concentration.	92
Figure 4-14: influence of the water/surfactant ratio on the variation of the mean diameter with water content. Emulsion production with a mixing vessel.	93
Figure 4-15: variation of the mean diameter as a function of water content, for the reference product, at 50°C and with a viscosified water.	95
Figure 4-16: Set-up for in-line production of emulsions.	96
Figure 4-17: Mean diameter and span of the distribution of emulsions produced in line in laminar regime.	96
Figure 5-1 : maillage utilisé dans la simulation. Il comporte 9157 éléments P2+P1, soit 18798 noeuds.....	110
Figure 5-2 : champ de vitesse et lignes de courant pour le test de la marche. La longueur X_h correspond à la longueur du tourbillon formé en régime permanent.....	110
Figure 5-3 : profil de vitesse à $x/H = -1$ et $x/H = 4/3$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.....	111
Figure 5-4 : profil de vitesse à $x/H = 16/3$ et $x/H = 48/3$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.....	111
Figure 5-5 : profil de k en fonction de la hauteur dans la marche à $x/H = 1$ et $x/H = 4,1$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.....	112
Figure 5-6 : profil de k en fonction de la hauteur dans la marche à $x/H = 8,5$ et $x/H = 15,6$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.	113

Figure 5-7 : énergie turbulente (κ), dissipation d'énergie (ε) et viscosité turbulente calculées pour le problème de la marche descendante de Kim.....	113
Figure 5-8 : évolution du diamètre moyen et de la variance de la distribution dans le cas de la marche.....	118
Figure 5-9 : évolution de d_{32} et d_{43} dans le cas de la marche	118
Figure 5-10: domaines de recherche possible et leurs interactions pour la simulation numérique de l'émulsification	122
Figure 5-11 : diamètre en fonction de la teneur en eau, à teneur de tensioactifs par rapport à l'eau constant.	124
Figure 5-12 : variations du diamètre avec la fraction volumique d'eau et les paramètres caractérisant le tensioactif (α et α_c).....	130
Figure 5-13 : calage des expériences à fraction volumique ($\phi = 60\%$) constante par le modèle de partage	133
Figure 5-14 : calage des expériences à concentration en tensioactif constante par rapport à l'eau constante.....	134
Figure 5-15 : diamètres obtenus avec la formulation 2 en utilisant l'Ultra- Turrax. Concentration en TA = 6% (par rapport à l'eau).....	136
Figure 5-16 diamètres obtenus avec la formulation 2 en utilisant le réacteur agité. Concentration en TA = 6% (par rapport à l'eau)	137
Figure 5-17 : Effet de la dilution des émulsions formées à 60% de phase dispersée avec la formulation 2.....	138

Liste des sigles et abréviations

a : coefficient d'activité

c : concentration

d : diamètre de goutte

h : épaisseur de film entre deux gouttes

l : distance caractéristique

n : nombre de moles

p : rapport des viscosités de la phase dispersée et de la phase continue d'une émulsion

u, v: vitesses

B : taux de création de gouttes

Ca : nombre capillaire

Ci : constante

D : diamètre d'agitateur

E : énergie (mécanique, cinétique ...)

Ev : énergie moyenne dissipée par unité de volume

Fcoll : fréquence de collision

F : force de drainage

G : gradient de cisaillement dans un tourbillon

K_s : constante de Metzner-Otto

M_γ : moment d'ordre γ d'une distribution de taille

N : vitesse de rotation

Np : nombre de puissance

P : puissance dissipée

P(d) : distribution de taille de particules

Q : débit

R_0 , R_1 et R_2 : rayons de courbure

Re : nombre de Reynolds

Sc : nombre de Schmidt

S_y : densité locale de dispersion

T : température

T : couple d'agitation

V : volume

ε : énergie dissipée par unité de volume et de temps

κ : énergie cinétique turbulente

ϕ : fraction volumique

μ : viscosité

μ_i : potentiel chimique

ρ : masse volumique

ν : viscosité cinématique

σ_{ext} : contrainte s'appliquant à une goutte

τ_i : temps caractéristique

γ : tension interfaciale

$\dot{\gamma}$: gradient de cisaillement

ΔA : variation d'aire

ΔG_f : énergie libre

ΔP : différence de pression.

ΔU : variation de vitesse locale

ΔS : variation d'entropie

$\Delta Surf$: variation de quantité de surface

Γ : excès de surface

Σ : quantité d'interface

Introduction

On parle d'émulsion pour désigner une dispersion stable d'une phase liquide dans une autre phase liquide. Les émulsions sont extrêmement courantes dans les industries chimiques, agroalimentaires et pétrolières. Deux exemples connus sont le lait, et les dispersions de bitumes dans l'eau. La formation d'émulsions peut intervenir dans différentes étapes de la fabrication d'un produit. On rencontre ainsi un état émulsionné dans l'extraction pétrolière ou dans différents procédés de polymérisation (polymérisation en émulsion du PMMA par exemple). La fabrication de produits sous forme d'émulsion permet de combiner les propriétés physiques des phases. Ainsi, les émulsions de bitume sont fluides à basse température et se répandent facilement sur la chaussée. La formation de polymères sous forme d'émulsion permet un bon contrôle de la température dans le réacteur ainsi qu'une bonne maîtrise des poids moléculaires produits.

Pour des raisons thermodynamiques, des liquides non miscibles ne peuvent former de dispersions stables, c'est pourquoi un ou plusieurs composants supplémentaires sont nécessaires à la formation d'émulsions. Il s'agit de stabilisants et d'agents tensioactifs, qui augmentent la viscosité des phases et diminuent la tension interfaciale, donnant au système une stabilité suffisante pour l'application visée. L'une des phases est souvent aqueuse ou hydrophile, l'autre étant hydrophobe ou huileuse. On parle donc d'émulsions d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile.

Lors de la formation d'une émulsion, une partie de l'énergie apportée au système est utilisée pour créer l'interface entre la phase dispersée et la phase continue. L'énergie libre de formation des gouttelettes s'écrit :

$$\Delta G_f = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad [1-1]$$

avec γ la tension interfaciale, ΔA la variation d'aire interfaciale et $T\Delta S$ le terme d'entropie lié à l'augmentation de la quantité d'interface. Dans le cas où la tension interfaciale est extrêmement faible voire nulle, la formation de gouttelettes est spontanée : on parle alors de micro-émulsions. Si la tension interfaciale n'est pas nulle, comme cela sera le cas dans ce projet, le terme d'entropie est petit devant le terme de création de surface et la formation des gouttes n'est pas spontanée. On parle alors de macro-émulsion. Cette relation n'est pas suffisante pour statuer sur la stabilité de l'émulsion formée, qui dépend des interactions entre les gouttelettes ; la tension interfaciale n'est pas le seul paramètre déterminant dans cette optique. De plus, l'équation 1 ne rend que partiellement compte de l'énergie nécessaire pour former une émulsion.

Considérons par exemple un litre d'une émulsion eau dans l'huile contenant 10% en volume d'eau. La tension interfaciale est estimée à 10 mN/m. Supposons également que les gouttes sont toutes de diamètre 1 μm et qu'avant la formation, les phases étaient macroscopiquement séparées. La variation de quantité d'interface dans ce système est de 150 m^2 , ce qui correspond à une énergie libre de formation de 1.5 J/L. Cette valeur est minime devant l'énergie qui est usuellement déployée pour former une telle émulsion. De fait cette énergie de formation est en partie employée à contrer la pression de Laplace existant entre l'intérieur et l'extérieur des gouttelettes. Pour une surface quelconque caractérisée par ses rayons de courbure R_1 et R_2 , la pression de Laplace s'écrit :

$$\Delta P_L = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [2-2]$$

Avec les valeurs précédentes, la pression de Laplace vaut 40 kPa = 40 J/L, ce qui est de plus d'un ordre de grandeur supérieur à l'énergie d'extension de l'interface. Enfin, une partie importante de l'énergie fournie lors de la formation est dissipée sous forme de friction au sein du liquide, ce qui se traduit par la perte d'énergie mécanique sous forme de chaleur.

Plus une émulsion est fine, plus l'énergie liée à la création de surface et à la pression de Laplace est importante. On peut dans une certaine mesure la réduire en diminuant la

tension interfaciale du système, mais souvent en augmentant la complexité de tensioactifs nécessaires et donc leurs coûts. L'outil de mise en émulsion sert à fournir de l'énergie qui sera en partie dissipée sous forme de chaleur, en partie utilisée pour combattre la pression de Laplace et enfin pour créer une nouvelle interface.

La formulation de l'émulsion est choisie de manière à diminuer l'effet de la pression de Laplace et de l'extension d'interface. Le génie des procédés dans ce cas consiste à choisir l'outil de mise en émulsion et à permettre une bonne utilisation de l'énergie dépensée pour fabriquer la dispersion.

D'un point de vue industriel, la question du choix du procédé de mise en œuvre d'une émulsion est une question centrale dans le processus de développement d'un nouveau produit. Ainsi, lorsqu'une émulsion est formulée dans les conditions (idéales) du laboratoire, l'étape cruciale est souvent l'extrapolation de ces conditions à des volumes plus importants. Il est même souvent souhaitable de pouvoir mettre au point des procédés continus, permettant de produire rapidement de grands volumes d'émulsions. Dans ce cas, il faut disposer de critères pour choisir son seulement l'outil de mise en émulsion (type, géométrie), mais aussi son régime de fonctionnement (turbulent, laminaire), ainsi que les débits admissibles.

On distingue en effet classiquement les mises en émulsion en régime turbulent et en régime laminaire. Dans le premier cas, l'émulsification est considérée comme une opération de mélange particulière, l'objectif étant la dissipation de l'énergie introduite pour créer de la surface. On utilise alors des outils fonctionnant à grande vitesse (turbines, rotor-stators) ou forte pression (homogénéisateur haute pression). Ces outils assurent en général le pompage du fluide et sont bien adaptés pour les émulsions peu visqueuses. En régime laminaire, l'énergie apportée au système est en général faible et on exploite les caractéristiques particulières des systèmes en jeu. En particulier, on utilise la capacité des tensioactifs à baisser les tensions interfaciales.

Dans ce projet, nous traiterons de la mise en émulsion d'eau dans une phase hydrocarbure légère (gasoil). L'émulsion produite est disponible commercialement sous le nom d'Aquazole™ dans de nombreux pays et est destinée à remplacer le gasoil dans les flottes terrestres captives. Les véhicules concernés sont essentiellement des véhicules de transport en commun ou de services généraux communaux. L'emploi de cette émulsion permet une réduction significative des émissions de fumée et d'oxydes d'azote sans modifications majeures de la motorisation du véhicule. Ce carburant est donc un carburant propre d'utilisation aisée. Une description détaillée de l'utilisation de ce carburant peut être consultée en ligne : www.aquazole.com.

Son utilisation commerciale implique la fabrication de volumes importants (plusieurs dizaines de mètres-cubes par jour et par unité de fabrication) de produit de qualité constante. Un des critères important est la stabilité de l'émulsion, fortement liée à la distribution de tailles de particules. Il est souhaitable d'obtenir des gouttelettes de très petites taille (inférieure à 1 μm), et dont la distribution soit très fine pour garantir une bonne stabilité.

L'objectif général de ce travail est définir et de mettre en œuvre des procédés de mise en émulsion de ce fluide pétrolier dans un contexte industriel. En particulier, on s'attachera à respecter la formulation commerciale du produit et les contraintes liées à l'échelle de mise en œuvre due au caractère commercial du produit.

Nous décrivons dans une première partie les points bibliographiques principaux concernant la compréhension de la mise en émulsion, ainsi que sa pratique industrielle. Nous définissons ensuite des objectifs spécifiques permettant d'aborder l'objectif général de ce travail. Ces objectifs sont ensuite traités dans les parties suivantes.

Chapitre 2 : Revue de la littérature

Dans cette partie, nous exposons les bases théoriques permettant la définition de procédés de mise en émulsion, ainsi que la pratique industrielle courante de ces procédés. Nous exposons ainsi les bases des mécanismes de la rupture et de coalescence des gouttes et le rôle spécifique des surfactants dans ces phénomènes. Les principaux outils de mise en émulsion sont ensuite décrits, ainsi que les principaux paramètres intervenant dans leur fonctionnement.

2.1 Rupture de gouttes en régime laminaire

La déformation et la rupture de gouttes isolées de liquide newtonien dans un milieu porteur newtonien ont suscité une attention soutenue depuis les travaux fondateurs de Taylor [Taylor, 1934]. En préliminaire à l'étude d'écoulements complexes, on a cherché à comprendre et modéliser le comportement de gouttes isolées dans des écoulements simples stationnaires. Ces travaux ont mis en avant l'importance du nombre capillaire lié à la goutte, du rapport des viscosités p et du type d'écoulement. La prise en compte de la dynamique de la déformation a ensuite permis d'utiliser les résultats précédents pour des écoulements plus complexes. Les principaux principes et résultats sur la déformation et la rupture de gouttes en milieu visqueux sont résumés par Stone [Stone, 1994].

2.1.1 Mise en situation.

Considérons un milieu formé d'un liquide de viscosité μ et de masse volumique ρ et une goutte de rayon a d'un autre liquide, de viscosité $p\mu$ et de même masse volumique ρ . La tension interfaciale entre les deux liquides est notée γ . Sous l'action de l'écoulement la goutte se déforme. Sa forme à l'équilibre résulte de l'équilibre entre les contraintes visqueuses qui tendent à la déformer et les contraintes interfaciales qui tendent à la

maintenir sphérique. On peut construire le ratio de ces contraintes que l'on appelle le nombre capillaire Ca .¹

$$Ca = \frac{\text{contraintes visqueuses}}{\text{contraintes interfaciale}} = \frac{\mu u_c}{\gamma} \quad [2-3]$$

où u_c est une vitesse caractéristique de l'écoulement autour de la goutte.

Historiquement, les premiers écoulements étudiés sont des écoulements simples, linéaires, bidirectionnels et stationnaires. Les cas particuliers les plus étudiés sont l'écoulement de cisaillement simple et l'écoulement irrotationnel. [Janssen et al, 1993]

Une fois ces écoulements créés, on s'intéresse à la déformation et à la rupture de gouttes. Il s'avère que les paramètres déterminant la déformation finale de la goutte et son éventuelle rupture sont :

- le nombre capillaire
- le rapport des viscosités p
- le type d'écoulement
- la forme et l'orientation initiale de la goutte.

Si le nombre capillaire est inférieur à une certaine valeur critique Ca_{cr} , la goutte se déforme en un ellipsoïde stable. Si le nombre capillaire est plus important que la valeur critique, la forme de la goutte n'atteint pas d'équilibre et la goutte est déformée jusqu'à la rupture. A la valeur critique de nombre capillaire correspond une taille maximale de goutte pouvant exister dans l'écoulement considéré. Il faut souligner que cela ne préjuge en rien de la taille réelle des gouttes obtenues après rupture.

La figure 2-1 montre la dépendance du nombre capillaire critique avec le rapport des viscosités p et avec le type d'écoulement (α).

¹ Note : on appelle également le nombre capillaire nombre de Weber, We . Cet usage est surtout répandu pour les écoulements turbulents

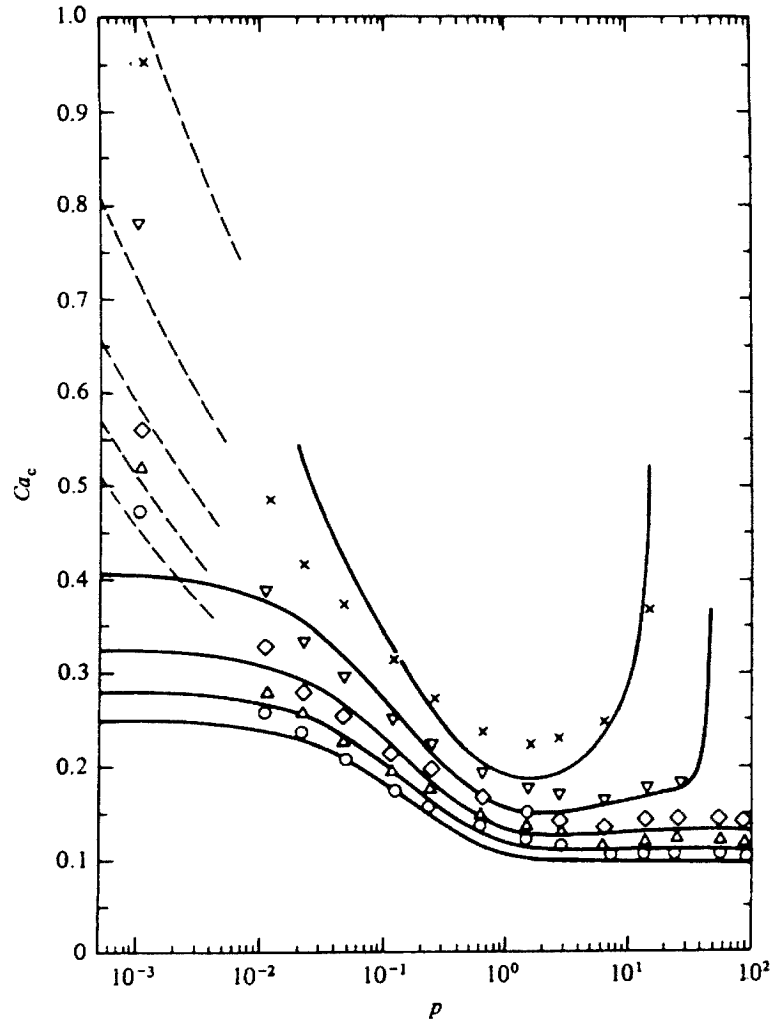


Figure 2-1: Effet du type d'écoulement sur le nombre capillaire critique. Les résultats expérimentaux sont présentés pour $\alpha = 1, 0$ (\circ), $0,8$ (\triangle), $0,6$ (\diamond), $0,4$ (∇), $0,2$ (\times). Les courbes pleines proviennent de la théorie des petites déformations et les courbes pointillées de la modélisation en cylindres. D'après [Bentley & Leal 1986b].

Des courbes similaires pour les écoulements hyperboliques et de cisaillement simple avaient été précédemment données par Grace [Grace, 1982]. On peut tirer plusieurs conclusions importantes de la figure 1.

- a) En écoulement de cisaillement simple, la rupture de goutte est impossible si p est supérieur à 4 et très difficile pour p inférieur à 10^{-2} . A contrario, un écoulement élongationnel permet de rompre la goutte quel que soit le rapport des viscosités.

- b) Il existe un minimum du nombre capillaire critique pour $p = 0,1 - 1$. Ce minimum varie entre 0,25 pour l'écoulement cisaillant et 0,1 pour un écoulement élongationnel.
- c) Un écoulement hyperbolique est plus efficace qu'un écoulement de cisaillement simple sur toute la gamme des rapports de viscosité.

Ces observations sont à la base de la compréhension de la formation de dispersions liquide-liquide dans les milieux complexes.

2.1.2 Modes de rupture

Lorsqu'elle se trouve dans un écoulement tel que Ca est plus grand que Ca_{cr} , une goutte se déforme et rompt. Quatre mécanismes de rupture ont été recensés suivant le type d'écoulement, le rapport des viscosités et le degré de déformation. Les types de rupture sont représentés sur la figure 2-2.

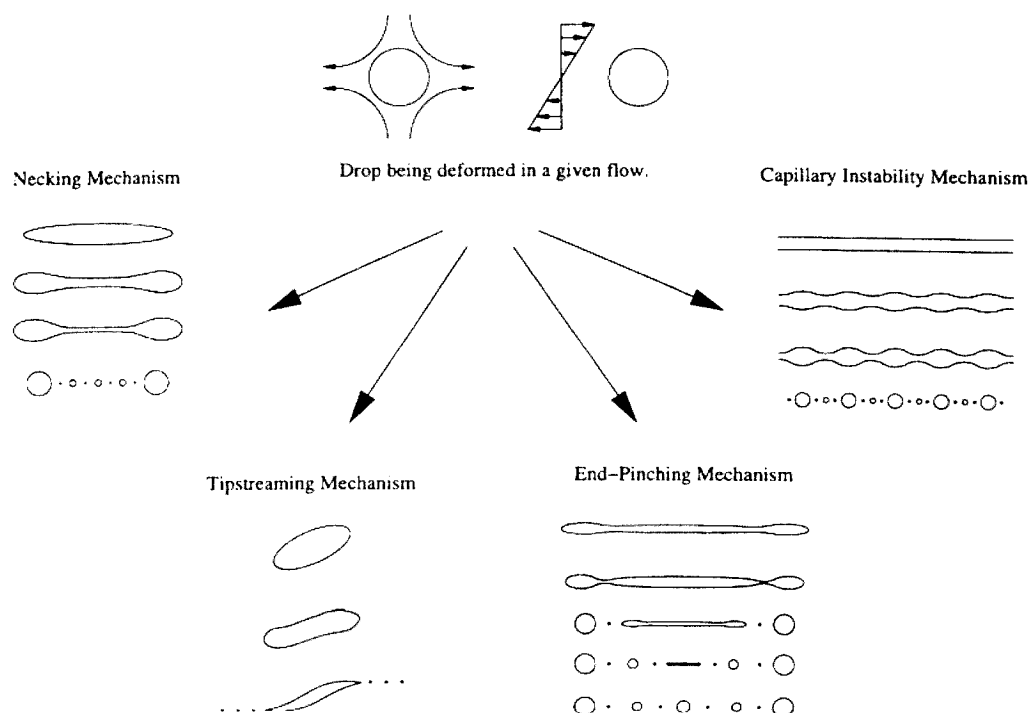


Figure 2-2 : modes de rupture d'une goutte. D'après [Ottino et al., 2000]

Les gouttes modérément allongées (L/R_0 inférieur à 15, R_0 étant le rayon de la goutte sphérique de même volume), soumises à un nombre capillaire proche du nombre capillaire critique se rompent par le phénomène de striction (*necking*). Dans cette situation, un rétrécissement se produit, et la partie centrale de la goutte se rompt, les extrémités de la goutte formant des bulbes. Des gouttes plus petites, en général moins de 10, se forment entre les grosses gouttes filles provenant des extrémités.

Un phénomène assez semblable est l'amincissement en coin (*end-pinching*). Il est observé lors de la relaxation de gouttes ayant dépassé la déformation critique, à un nombre capillaire proche du nombre capillaire critique lorsque l'écoulement est brusquement arrêté. Ce mode de rupture est indépendant du type d'écoulement.

Dans certaines conditions, on observe le détachement de gouttelettes des extrémités de la goutte mère, devenues pointues (*tipstreaming*). Ce type de rupture est attribué aux gradients de tension interfaciale le long de la surface mais n'est pas encore bien connu [de Bruijn, 1993].

Quand le nombre capillaire auquel les gouttes sont soumises est très grand devant le nombre capillaire critique, elles sont déformées en longs filaments cylindriques, instables par rapport à toute variation de leur surface ; toute perturbation du diamètre du cylindre est amplifiée et peut entraîner la rupture, appelée rupture capillaire. Pour l'analyse théorique de ce système, il faut distinguer le cas du cylindre au repos de celui du cylindre sous écoulement. Dans le premier cas, la perturbation dominante est celle se propageant le plus rapidement. [Tomotika, 1935; Elemans et al, 1990].

Dans le cas d'un cylindre se rompant sous écoulement, la longueur d'onde de la perturbation dominante change avec le temps, et le temps pour la rupture est allongé [Elemans et al, 1993 ; Ottino et al, 2000]

Il y a évidemment un écart formidable entre l'étude de la rupture d'une goutte dans un écoulement simple et contrôlé et celle de la rupture d'un système de goutte dans un écoulement laminaire tridimensionnel quelconque. Une première étape est l'étude de la déformation et la rupture de gouttes dans des écoulements bidirectionnels chaotiques

engendrés par la modulation périodique des vitesses de rotation d'un appareil à deux rouleaux excentriques [Tjahjadi et Ottino, 1991]. Des gouttes ($0.01 < p < 2.8$) sont placées dans la région de l'écoulement où le nombre capillaire critique est dépassé et elles sont très rapidement étirées. Aux extrémités des filets formés, le phénomène de rétrécissement par les coins se produit, conduisant à la formation de grosses gouttes qui sont à leur tour déformées. Dans le reste du filament, c'est le phénomène de rupture capillaire qui a lieu, comme le montre la figure 2-3.

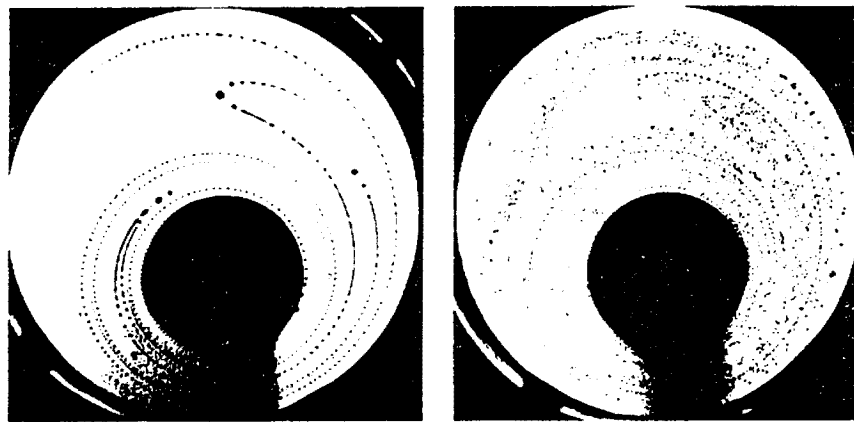


Figure 2-3 : rupture de gouttes dans l'écoulement chaotique entre deux rouleaux. On observe les elongations et ruptures successives des gouttes. [Tjahjadi et Ottino, 1991]

Lorsque le rapport des viscosités est petit, les gouttes sont peu étirées et donnent naissance à des gouttes relativement grosses qui sont à leur tour brisées. Lorsque le rapport des viscosités est grand, l'extension des gouttes avant rupture est très grande (d'un facteur 1000 à 10000) et les fragments obtenus par rupture capillaire sont très petits. On arrive alors à la conclusion que les dispersions les plus fines ne sont pas nécessairement obtenues pour un rapport des viscosités de un. La même différence entre les phénomènes quasi-stationnaires et les systèmes dynamiques est confirmée numériquement par Janssen et Meijer (Janssen et Meijer, 1993)

Grace [Grace, 1982] après avoir étudié l'influence du rapport des viscosités et du type d'écoulement sur le nombre capillaire critique applique ses résultats à un mélangeur statique Kenics. Il donne une relation entre le cisaillement à la paroi et le diamètre des

gouttes et postule la prédominance du mécanisme de rupture capillaire dans le mélangeur. Stone [Stone, 1994] a montré que cette hypothèse n'était pas valide mais que des phénomènes de surface et de variation du caractère de l'écoulement permettaient d'interpréter les résultats expérimentaux.

La plupart des écoulements industriels sont complexes et non stationnaires. Les analyses développées pour les milieux simples, très dilués et stationnaire ne servent que de point de départ pour leur description.

2.2 Rupture en milieu turbulent

De nombreux écoulements industriels ont lieu non pas en régime laminaire mais en régime turbulent. C'est le cas en particulier de la mise en émulsion de liquides de viscosité faible. La modélisation de cette situation passe tout d'abord par une description de la turbulence puis par une modélisation de la rupture des gouttes en milieu turbulent.

2.2.1 Description de la turbulence

L'essentiel de la description de la turbulence qui suit provient des travaux de l'école soviétique de la première moitié du vingtième siècle, dont Kolmogorov et Landau. Cette description est reprise par Levich [Levich, 1962]. On pourra également se référer à l'ouvrage classique de Hinze [Hinze, 1959].

Un écoulement turbulent à un nombre de Reynolds supérieur à un nombre de Reynolds critique se caractérise par son aspect chaotique. Le mouvement d'un élément de fluide dans un tel écoulement ne peut être décrit que de manière statistique, à l'aide de moyennes. L'écoulement est composé d'un écoulement moyen U auquel se superposent des tourbillons, caractérisés par leur vitesse et la distance sur laquelle cette vitesse varie. La vitesse caractéristique des plus gros tourbillons v' sera

$$v' \approx \Delta U \quad [2-4]$$

où ΔU est la variation de la vitesse moyenne sur la distance caractéristique du tourbillon l . Ces gros tourbillons contiennent la plus grande partie de l'énergie cinétique de l'écoulement. La superposition de gros tourbillons donne naissance à des tourbillons

plus petits, de taille et de vitesse caractéristique λ et v_λ respectivement. On leur associe un nombre de Reynolds Re_λ

$$Re_\lambda = \frac{v_\lambda \lambda}{\nu} \quad [2-5]$$

qui décroît à mesure que la taille et la vitesse des tourbillons décroissent. Il existe par conséquent une taille λ_0 déterminée par

$$Re_{\lambda_0} = \frac{v_{\lambda_0} \lambda_0}{\nu} \approx 1 \quad [2-6]$$

Cette taille est appelée micro-échelle de la turbulence. A cette échelle, les forces visqueuses commencent à agir et les tourbillons associés sont accompagnés de dissipation d'énergie sous forme thermique. On parle de cascade d'énergie pour désigner le transfert d'énergie cinétique des grandes échelles vers les petites et sa dissipation en énergie thermique à partir de la micro-échelle.

Par analogie avec la dissipation thermique en écoulement laminaire, il est possible de définir une viscosité cinématique turbulente ν_{turb} en reliant l'énergie dissipée par unité de volume et de temps ε aux vitesses et tailles caractéristiques de l'écoulement :

$$\varepsilon = -\frac{dE}{dt} = \nu_{turb} \rho \left(\frac{\Delta U}{l} \right)^2 \quad [2-7]$$

L'énergie dissipée est une constante caractéristique de l'écoulement macroscopique, qui est turbulent. Elle est donc déterminée entièrement par la taille de l'écoulement macroscopique, la vitesse typique associée et la masse volumique du fluide ; la viscosité du fluide ne peut intervenir dans son expression. La seule combinaison de ces grandeurs ayant la dimension d'une énergie est :

$$\varepsilon \approx \rho \frac{(\Delta U)^3}{l} \quad [2-8]$$

D'où l'expression de la viscosité cinématique turbulente :

$$\nu_{turb} \approx l \Delta U \quad [2-9]$$

Par le même type d'argument d'échelles, on peut donner une expression de la vitesse d'un tourbillon de taille caractéristique λ :

$$\nu_{\lambda} \approx \left(\frac{\varepsilon \lambda}{\rho} \right)^{1/3} \quad [2-10]$$

Le nombre de Reynolds de l'écoulement et le nombre de Reynolds des tourbillons de taille λ sont reliés par :

$$\text{Re}_{\lambda} = \text{Re} \left(\frac{\lambda}{l} \right)^{4/3} \quad [2-11]$$

La micro-échelle de la turbulence s'écrit donc :

$$\lambda_0 \approx \frac{1}{\text{Re}^{3/4}} \approx \left(\frac{\nu^3 \rho}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad [2-12]$$

On a ainsi une description de la turbulence en fonction des caractéristiques macroscopiques de l'écoulement.

On distinguera deux régimes de rupture des gouttes, en fonction de la taille de goutte concernée par rapport à la micro-échelle de la turbulence dans l'écoulement.

2.2.2 Mécanismes de rupture en milieu turbulent

- Régime inertiel

Cette description de la rupture en milieu turbulent est donnée par Levich [Levich, 1962]. On la retrouve aussi dans un article de Hinze. [Hinze, 1955]

Si la goutte considérée est plus grande que la micro-échelle de la turbulence, elle est susceptible d'être brisée par les variations de pression engendrées par les tourbillons. Considérons donc une goutte de diamètre d dans un écoulement turbulent. Elle subit une différence de pression de la part des tourbillons sur la distance d qui vaut :

$$\Delta P = C\rho \frac{v_{\lambda \approx d}^2}{2} = \frac{k}{2} \rho^{1/3} \varepsilon^{2/3} d^{2/3} \quad [2-13]$$

Cette différence de pression peut déformer et rompre la goutte si elle est supérieure à la pression de Laplace. On obtient pour le diamètre maximum pouvant exister dans l'écoulement turbulent l'expression suivante :

$$d_{\max} = C\varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_c^{-1/5} \quad [2-14]$$

C est une constante de l'ordre de l'unité. Ce régime de rupture n'intervient que si l'écoulement autour de la goutte est turbulent, ce que l'on peut traduire en termes de nombre de Reynolds de la goutte Re_g :

$$Re_g = \frac{vd}{\nu} \gg 1 \quad [2-15]$$

Cette condition sur le nombre de Reynolds en impose une sur le diamètre des gouttes formées par ce mécanisme :

$$d \gg \frac{\rho v^2}{\gamma} \quad [2-16]$$

Comme on le verra plus loin, l'énergie dissipée par unité de volume et de temps dans les outils de mise en émulsion varie entre 10^6 W/m^3 et 10^{12} W/m^3 .

- Régime visqueux

Pour une goutte plus petite que la micro-échelle de la turbulence, le mode de rupture inertiel ne s'applique pas. Le nombre de Reynolds de la goutte est inférieur à un, si bien que des forces visqueuses agissent sur elle. Ces forces proviennent du gradient de vitesse existant dans le tourbillon qui contient la goutte. La vitesse de tourbillon v_λ pour un tourbillon de taille inférieure à la micro-échelle est une fonction de la taille de tourbillon suivant la relation

$$v_{\lambda} \approx \lambda \frac{v_{\lambda_0}}{\lambda_0} \approx \lambda \mu_c^{-1/2} \varepsilon^{1/2} \quad [2-17]$$

On a alors localement un gradient de cisaillement G qui vaut :

$$G \approx \frac{v_{\lambda}}{\lambda} \approx \mu_c^{-1/2} \varepsilon^{1/2} \quad [2-18]$$

On peut alors exprimer le nombre capillaire par :

$$Ca = \frac{\mu_c G}{\gamma / d} \quad [2-19]$$

et obtenir un diamètre maximum, atteint si le nombre capillaire dépasse une valeur critique de l'ordre de l'unité :

$$d_{\max} \approx \gamma \varepsilon^{-1/2} \mu_c^{-1/2} \quad [2-20]$$

2.3 Temps caractéristiques

Les tailles prédites dans les paragraphes précédentes sont envisageables si les forces imposées aux gouttelettes s'exercent suffisamment longtemps pour entraîner la rupture. Il s'agit donc de comparer le temps de déformation de la gouttelette et le temps typique de durée de la déformation.

D'après Walstra et Smulders [Walstra et Smulders, 1998], le temps nécessaire pour déformer une gouttelette soumise à une contrainte σ_{ext} s'écrit :

$$\tau_{\text{def}} \approx \frac{\mu_d}{\sigma_{\text{ext}}} \quad [2-21]$$

Cette relation ne tient que si la contrainte extérieure est très supérieure à la pression de Laplace et que la viscosité de la phase continue est inférieure à celle de la phase dispersée. Si cette dernière condition n'est pas remplie, la viscosité de la phase continue doit ajouter une résistance à la déformation. On aurait alors un temps de déformation de l'ordre de

$$\tau_{def} \approx \frac{\mu_d + c\mu_c}{\sigma_{ext}} \quad [2-22]$$

où c est une constante de l'ordre de 3. Il s'agit par la suite de donner une expression de la contrainte extérieure pour les différents régimes et de comparer le temps de déformation résultant avec le temps caractéristique de la contrainte.

2.3.1 Régime laminaire

En régime laminaire, la contrainte extérieure est

$$\sigma_{ext}^{lam} = \mu_c G \quad [2-23]$$

Ce qui donne un temps caractéristique de déformation de

$$\tau_{def}^{lam} = \frac{1}{G} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} + c \right) \quad [2-24]$$

Si on prend comme temps caractéristique de la contrainte

$$\tau_{\sigma}^{lam} = \frac{1}{G} \quad [2-25]$$

la condition pour observer une rupture devient :

$$\frac{\mu_d}{\mu_c} < 1 + c \quad [2-26]$$

ce qui, si c est de l'ordre de 3, rejoint l'observation bien connue qu'un écoulement en cisaillement simple ne permet pas de rompre une goutte si le rapport des viscosités est supérieur à 4.

2.3.2 Régime turbulent

La contrainte provient des tourbillons entourant la goutte et produisant des fluctuations de pression. En considérant uniquement les tourbillons de même taille que la goutte, on obtient l'expression suivante :

$$\tau_{def} = (\mu_d + c\mu_c) \varepsilon^{-2/3} d^{-2/3} \rho_d^{-1/3} \quad [2-27]$$

Ce temps de déformation doit être comparé au temps d'oscillation de la goutte,

$$\tau_{osc} = \frac{1}{2} d^{3/2} \rho_d^{1/2} \gamma^{-1/2} \quad [2-28]$$

La durée pendant laquelle la contrainte agit sur la goutte est donnée par le temps de vie d'un tourbillon. En considérant les tourbillons de même taille que la goutte, ce temps est donné par :

$$\tau_{tourb} = d^{2/3} \rho_d^{1/3} \varepsilon^{-1/3} \quad [2-29]$$

On peut montrer que si on utilise l'expression du diamètre maximal, le temps d'oscillation et le temps de vie des tourbillons ont la même expression.

Numériquement, on constate que le temps de vie des tourbillons est plus court que le temps de rupture pour les systèmes où la viscosité de la phase dispersée n'est pas trop petite. On peut alors imaginer que la rupture de la goutte est provoquée par le passage de plusieurs tourbillons provoquant l'oscillation de la goutte et finalement sa rupture. Le temps d'oscillation naturel de la goutte et le temps de vie des tourbillons étant les mêmes, cette explication est probable.

2.4 Coalescence

La rupture des gouttes constitue le processus par lequel la taille des gouttes diminue. Parallèlement, la coalescence et le mûrissement sont les processus par lesquels la taille des gouttes augmente.

La coalescence consiste en la floculation et la confluence de gouttes dans l'écoulement. Sa fréquence et son efficacité dépendent des propriétés physiques des phases en présence (viscosité, masse volumique), des propriétés de la surface (charge superficielle, viscosité de l'interphase, gradients de tension interfaciale) et des conditions d'écoulement. Elle est en pratique négligeable pour les systèmes comportant des agents de surface, tout du moins aux temps courts.

La coalescence est classiquement séparée en trois étapes : la collision, c'est à dire l'approche et la rencontre de gouttes, le drainage du film entre les gouttes, et la rupture du film. [Chesters, 1991]

2.4.1 Fréquence de collision

La fréquence de collision de deux gouttes peut être calculée simplement si on considère que les particules sont sphériques, suivent les lignes de courant et n'interagissent pas par des interactions hydrodynamiques. Nous nous limiterons au cas de particules de même taille. Sous ces hypothèses, la fréquence de collision F_{coll} s'écrit :

$$F_{coll} = k v d^2 n^2 \quad [2-30]$$

v est une vitesse caractéristique à l'échelle d , k est une constante qui dépend de l'écoulement et n est le nombre de particules par unité de volume. Les expressions de n et k suivant le type d'écoulement sont données dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : paramètres pour l'estimation de la fréquence de collision pour deux particules de même taille et en négligeant les interactions hydrodynamiques. [Chesters, 1991]

Type d'écoulement	v	k
Cisaillement simple	$\dot{\gamma} d$	$\frac{2}{3}$
Turbulent, régime inertiel	$(\varepsilon d)^{1/3}$	$(8\pi/3)^{1/2}$
Turbulent, régime visqueux	$(\varepsilon/\nu)^{1/2} d$	$(2\pi/15)^{1/2}$

Il faut encore rappeler que ces expressions ne sont que des ordres de grandeurs puisqu'elles sont établies en négligeant les interactions hydrodynamiques. Elles mettent néanmoins en avant l'influence du type d'écoulement sur la fréquence de collision. On retiendra qu'en régime turbulent, la fréquence de collision augmente avec la puissance dissipée et avec le diamètre des gouttes.

2.4.2 Drainage

Lorsque les gouttes s'approchent l'une de l'autre sous l'action de l'écoulement, il existe une distance à partir de laquelle leur interaction mutuelle n'est plus négligeable. La vitesse d'approche $\frac{dh}{dt}$ où h est la distance entre les gouttes est alors contrôlée par la vitesse de drainage. Cette vitesse dépend des conditions de mobilité et de rigidité de l'interphase. La mobilité est déterminée essentiellement par le rapport des viscosités et définit le type d'écoulement dans le film. La rigidité dépend de la tension interfaciale et indique la capacité de l'interphase à s'aplatir. Le temps de rupture est déterminé en calculant le temps nécessaire pour que l'épaisseur du film atteigne une épaisseur critique h_{crit} . Les expressions pour la vitesse de drainage et le temps de drainage sont données dans le tableau 2-2 et une représentation des conditions aux limites sur la figure 2-4. On y considère seulement le cas de deux gouttes de même rayon R_0 soumises à une force de drainage F constante.

Tableau 2-2 : vitesses de drainage et temps de drainage en fonction des conditions aux limites sur les surfaces. [Ottino, 2000]

Conditions	Vitesse de drainage	Temps de drainage
Gouttes rigides	$-\frac{dh}{dt} = \frac{2hF}{3\pi R_0^2}$	$t_{drain} = \frac{3\pi\mu_c R_0^2}{2F} \ln\left(\frac{h_0}{h_{crit}}\right)$
Interfaces immobiles	$-\frac{dh}{dt} = \frac{8\pi\sigma^2 h^3}{3\mu_c R_0^2 F}$	$t_{drain} = \frac{3\pi\mu_c R_0^2 F}{16\pi\sigma^2} \left(\frac{1}{h_{crit}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right)$
Interfaces partiellement mobiles	$-\frac{dh}{dt} = \frac{2(2\pi\sigma / R_0)^{3/2} h^2}{\pi\mu_d F^{1/2}}$	$t_{drain} = \frac{\pi\mu_d F^{1/2}}{2(2\pi\sigma / R_0)^{3/2}} \left(\frac{1}{h_{crit}} - \frac{1}{h_0} \right)$
Interfaces totalement mobiles	$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma h}{3\mu_c R_0}$	$t_{drain} = \frac{3\mu_c R_0}{2\sigma} \ln\left(\frac{h_0}{h_{crit}}\right)$

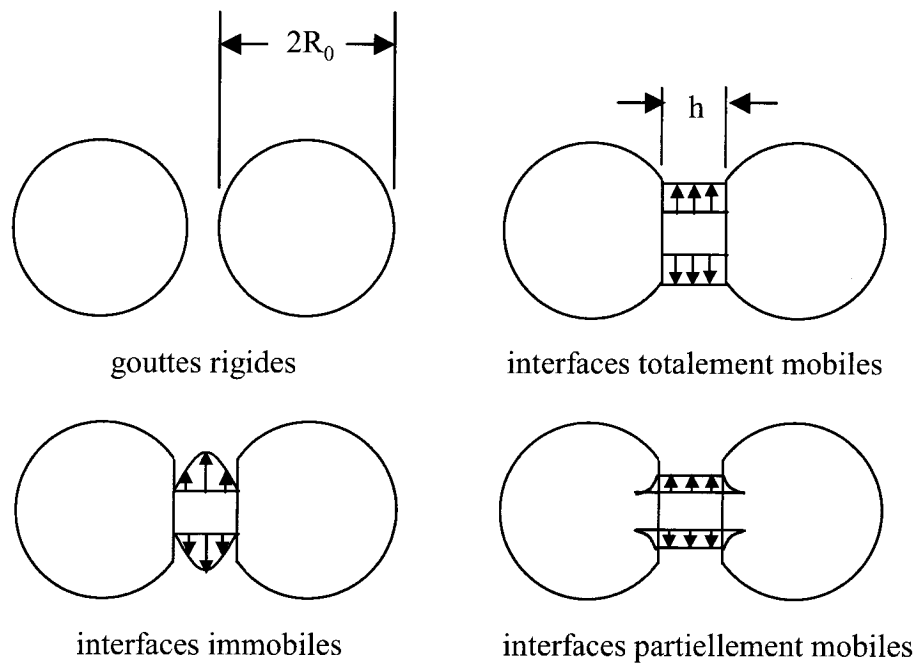


Figure 2-4 : représentation des conditions aux limites.

Si l'épaisseur critique n'est pas atteinte durant le drainage, les gouttes subsistent à l'état floculé ou se séparent sans coalescer. D'après les expressions précédentes, les petites gouttes sont plus susceptibles de coalescer que les plus grosses car leur temps de drainage est plus petit. De la même façon, la probabilité de coalescence sera d'autant plus faible que la force appliquée sur les gouttes sera grande, sauf pour les interfaces totalement mobiles. Dans un écoulement laminaire, cette force est en première approximation donnée par la force de Stokes sur une sphère

$$F = 6\pi\mu_c \dot{\gamma} R_0 \quad [2-31]$$

Par conséquent, les lieux de plus faible gradient de cisaillement dans l'écoulement favorisent la coalescence.

2.4.3 Rupture du film

L'épaisseur de rupture pour des liquides purs est déterminée en égalant la pression de Laplace et la pression de disjonction du film, c'est à dire la force par unité de surface nécessaire pour compenser les forces de van der Waals. Un bon ordre de grandeur pour cette taille critique est

$$h_{crit} \approx \left(\frac{AR_0}{8\pi\gamma} \right)^{1/3} \quad [2-32]$$

où A est la constante de Hamaker.

D'une manière générale, on retiendra que les plus petites gouttes sont plus susceptibles de coalescer après collision que les grosses, que les zones de faible cisaillement sont favorables à la coalescence et que celle-ci est d'autant plus efficace que la surface des gouttes est mobile. Cette dernière condition explique en partie pourquoi les agents de surface inhibent la coalescence.

2.5 Rôle du surfactant

Dans la pratique courante de la mise en émulsion, des stabilisants et des tensioactifs (ou surfactants) sont présents dans l'une ou l'autre des phases. On désigne par stabilisants

les composés présents dans le mélange et qui n'ont pas d'influence directe sur l'interphase. Ils servent principalement à augmenter la viscosité des phases et à allonger le temps de drainage, ralentissant ainsi la coalescence des gouttes. Les tensioactifs quant à eux réduisent la valeur de la tension interfaciale à l'équilibre, facilitent la rupture et participent à la stabilisation de l'émulsion.

2.5.1 Les surfactants

Les propriétés de surface des surfactants leur viennent de leur structure chimique. Ils sont constitués de deux parties, l'une étant hydrophile (groupements alcool, sulfate, amide, amine), appelée tête et l'autre hydrophobe (groupements hydrocarbonés), appelée queue. Leur affinité simultanée avec les deux phases de l'émulsion a deux conséquences immédiates : les surfactants dans l'émulsion sont préférentiellement situés à l'interphase ou dans des micelles et les surfactants à l'interface diminuent les interactions entre les phases.

Une classification courante des surfactant repose sur l'état d'ionisation de la partie hydrophile. On parle de tensioactif ionique si la tête possède une charge. Plus spécifiquement, un surfactant cationique possède une charge positive (groupement ammonium quaternaire par exemple) et un surfactant anionique une charge négative (groupement sulfate par exemple). Un surfactant non chargé est dit non-ionique ; il peut contenir des groupements alcool ou ester par exemple.

On peut également classer les tensioactifs grâce à l'échelle HLB, ou hydrophilic-lipophilic balance [Griffin, 1954]. Cette échelle variant de 0 à 20 permet de classer les surfactant suivant leur caractère hydrophile ou lipophile. Les surfactants ayant une valeur basse de HLB sont plus compatibles avec la phase huile, ceux avec un HLB plus grand sont plus compatibles avec la phase aqueuse. Des valeurs intermédiaires indiquent un surfactant médiocre.

2.5.2 Propriétés

La première conséquence de la présence de tensioactif à une interphase est la diminution de la tension interfaciale. Typiquement, un bon tensioactif permet de réduire la tension

interfaciale eau-huile de 50 mN.m à 10 mN.m . Un très bon tensioactif la fera descendre jusqu'à 1 mN.m. Cette capacité est décrite par l'équation de Gibbs.

La forme la plus générale de l'équation de Gibbs pour un système de i composants est [Atkins, 1997]

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad [2-33]$$

où Γ_i est la quantité de constituant i adsorbé par unité de surface. $d\mu_i$ est la variation élémentaire de potentiel chimique du composant i .

Dans le cas d'un seul soluté s'adsorbant à une surface plane, cette équation se réduit à

$$-d\gamma = RT\Gamma d\ln a \quad [2-34]$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et a l'activité du surfactant en solution. Pour les solutions diluées (concentration inférieure à 10^{-2} mol/L) d'un surfactant non ionique, l'activité s'identifie à la concentration et on écrit l'équation précédente sous la forme

$$-d\gamma = RT\Gamma d\ln c \quad [2-35]$$

soit

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T = -\frac{RT\Gamma}{c} \quad [2-36]$$

L'équation de Gibbs est valable pour les petites concentrations en surfactant. Pour les concentrations plus importantes, on pourra utiliser par exemple l'isotherme de Langmuir [Edwards et al, 1991] :

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c + \text{const}} \quad [2-37]$$

à laquelle correspond l'équation d'état dite de Szyszkowski

$$\gamma_0 - \gamma = \Gamma_\infty RT \ln \left(1 + \frac{c}{\text{const}} \right) \quad [2-38]$$

Les paramètres const et Γ_∞ sont déterminés en appliquant ce modèle aux courbes expérimentales de la tension interfaciale en fonction de la concentration. Une telle courbe est représentée sur la figure 2-5.

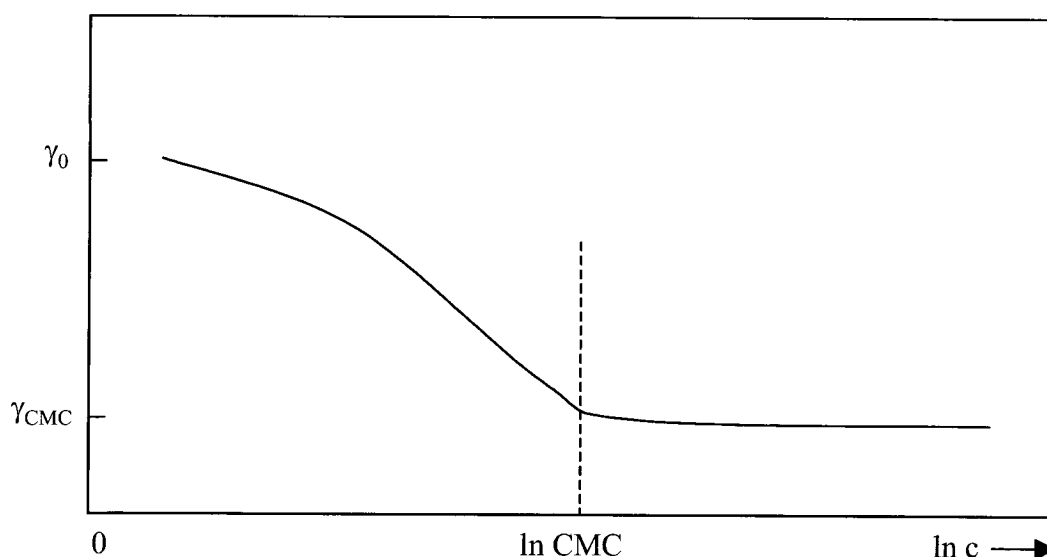


Figure 2-5 : évolution de la tension interfaciale avec la concentration d'un agent interfaciale. Mise en évidence de la concentration micellaire critique CMC

Indépendamment du modèle choisi pour représenter l'évolution de la tension interfaciale avec la concentration, ces courbes nous renseignent sur deux caractéristiques communes à tous les surfactants. En premier lieu, si le surfactant s'accumule à la surface, son excès de surface est positif et la tension interfaciale décroît au fur et à mesure de l'accumulation. Il y a donc une relation directe entre la quantité de surfactant présent à l'interphase et la tension interfaciale. De plus, au delà d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), la tension interfaciale ne varie plus avec la concentration et reste constante. Cette transition coïncide avec l'apparition de micelles qui sont des assemblages de molécules de tensioactifs. Leur taille dépend de la forme et de la nature des molécules. Une solution micellaire est en générale transparente puisque les tailles typiques sont de l'ordre de 10 à 50 nm. Il existe un équilibre dynamique entre les molécules présentes sous forme de micelles, celle solubilisée dans la phase continue et celles présentes à l'interphase. Les micelles servent en quelques sortes de réservoir pour les molécules de surfactants.

Les relations de Gibbs (équation 36) ou de Langmuir (équation 37) ne sont valables que pour une solution contenant un seul surfactant. Des relations existent pour les mélanges

binaires simples [Siddiqui 1997]. Dans certains cas, on prévoit une meilleure couverture de l'interface par un mélange de surfactant que par un composant pur à la même concentration totale. Le constituant donnant la tension de surface la plus petite a tendance à prédominer à l'interphase. Par exemple, les savons à haute concentration produisent en général une tension de surface plus petite que les polymères et ont tendance à chasser ceux-ci de l'interphase. Il arrive également que le constituant donnant la plus faible tension de surface soit présent en quantité très faible, ce qui peut donner des temps d'atteinte de l'équilibre en tension interfaciale très longs.

2.5.3 Tension interfaciale effective

La tension interfaciale contrôle en partie la rupture des gouttes, car elle intervient directement dans le nombre capillaire. Si on peut bien connaître sa valeur pour des systèmes modèles en équilibre, sa valeur effective lors de l'émulsification n'est pas si simple à évaluer en raison des variations par rapport à l'équilibre de la concentration en surfactant. Il faut tenir compte en particulier des phénomènes suivants :

- La déplétion en surfactant : lors de la mise en émulsion, la concentration moyenne en surfactant diminue. En effet, la formation de surface sur laquelle s'adsorbent des surfactants entraîne de facto la consommation du tensioactif présent dans la phase continue. Si celui-ci n'est pas en excès, on peut observer une diminution de la valeur à l'équilibre de la tension de surface.
- Les gradients de concentration : considérons une surface couverte de surfactant. Si cette surface est déformée, elle entraîne dans son mouvement les molécules de surfactant et la répartition surfacique du surfactant est perturbée. Il se crée donc des gradients de concentration de surfactant et partant, des gradients de tension interfaciale [Edwards et al, 1991] qui sont responsables de contraintes qui peuvent ralentir ou même totalement immobiliser la surface.

- Le transport sur l'interface : en présence de gradient de concentration, la répartition initiale des molécules peut être rétablie par un transport diffusif ou un transport convectif [Walstra et Smulders, 1998].

2.5.4 Prévention de la coalescence

- Répulsion électrostatique

Le mécanisme de stabilisation le plus souvent invoqué dans les émulsions contenant des surfactants ioniques est la stabilisation par la répulsion électrostatique. En solution aqueuse, les surfactants ioniques s'ionisent et se placent aux interfaces de manière à placer leur tête chargée dans l'eau. Il se crée alors une double couche électrique à l'interface, constituée des charges des surfactants d'une part et des ions de charge opposée présents dans la phase aqueuse d'autre part. L'interaction entre particules chargées peut être estimée par la théorie de Derjaguin, London, Verwey et Overbeek qui n'est pas exposées ici. [Overbeek, 1952b].

L'influence de la répulsion électrostatique lors de la fabrication des émulsions est questionnable. En effet, les niveaux d'énergie mis en jeu dans ce mécanisme sont très petits par rapport à ceux rencontrés dans la mise en émulsion. Walstra et Smulders [Walstra et Smulders, 1998] prennent l'exemple de la contrainte agissant sur une goutte de diamètre 1 micron dans un champ de vitesse turbulent en régime inertiel qui est de l'ordre de 20kPa. Comparativement, la contrainte répulsive dérivée de la théorie DLVO est de l'ordre de 0,2 kPa, soit deux ordres de grandeur plus faible que la contrainte due à l'écoulement. Il est donc probable que la répulsion électrostatique ne joue pas un rôle important pour éviter la coalescence pendant la formation des émulsions. De plus, la protection électrostatique est nécessairement négligeable lors de la fabrication d'émulsion dans des milieux peu dissociants, et dans le cas d'émulsions eau dans l'huile en particulier. Dans ce cas, les liaisons hydrogène peuvent jouer un rôle prédominant [Imhof et Pine, 1997].

- Effets Marangoni

Si la déformation de la surface des gouttes peut créer des gradients de tension interfaciale, ces gradients eux-mêmes peuvent être à l'origine de la stabilisation des gouttes par rapport à la coalescence. Afin de réduire l'amplitude des gradients, le surfactant tend à rétablir une concentration uniforme en surfactant, entraînant avec lui une partie du fluide environnant. On a alors un écoulement qui empêche l'approche d'une autre particule.

D'autre part, lorsque deux gouttes non encore complètement couvertes s'approchent, il se crée une zone de déplétion en surfactant, dans laquelle le surfactant ne peut pas être présent. La concentration en surfactant étant plus petite dans le film, l'adsorption y est moindre qu'à l'extérieur. Il y a donc création d'un gradient de tension interfaciale et par conséquent rétablissement d'une couverture homogène par mouvement de la surface et entraînement de liquide. Ce phénomène est auto-stabilisant. [Walstra, 1993]

2.6 Modélisation de l'émulsification

La modélisation de la mise en émulsion repose sur l'hypothèse que la distribution de taille des gouttes est le résultat de la compétition entre la coalescence et la rupture des gouttelettes. Il s'agit alors de modéliser chacun de ces deux phénomènes ainsi que l'évolution de la distribution de taille sous leur influence.

La rupture et la coalescence sont vues comme des phénomènes statistiques ayant chacun une certaine fréquence et une certaine efficacité, qui sont fonction des tailles de gouttes, des conditions hydrauliques (cisaillement et puissance dissipée), des paramètres physiques des phases (viscosité, masse volumique, tension interfaciale) et des propriétés des surfactants (CMC, isotherme de Gibbs).

Dans la littérature, la dynamique du système est abordée principalement en utilisant l'approche de l'équation d'équilibre de populations, qui consiste à résoudre une équation intégral-différentielle pour obtenir l'évolution dans le temps des populations de gouttes réparties par taille.

2.6.1 Dynamique de la population de gouttes

2.6.2 Equation d'équilibre de population

La distribution de taille de gouttes d'une émulsion étant le résultat de l'action simultanée de la coalescence et de la rupture des gouttes, l'évolution de la distribution s'écrit [Tsouris et Tavlarides, 1994]

$$\frac{\partial n(V,t)}{\partial t} + D - B = 0 \quad [2-39]$$

où $n(v,t)$ est le nombre de gouttes de volume V au temps t . D est le taux de disparition et B le taux de création de gouttes. Le terme de disparition provient de la rupture des gouttes de volume v en gouttes de volume inférieur et de la coalescence en des gouttes plus grosses. Le terme de création provient de la rupture de gouttes plus grosses, et de la coalescence de gouttelettes plus petites. Ces termes s'écrivent de manière développée :

$$D = n(v,t) \int_0^{\infty} \lambda(v,v') h(v,v') n(v') dv' + g(v) n(v,t) \quad [2-40]$$

et

$$B = \int_0^{v/2} \lambda(v-v',v') h(v-v',v') n(v-v',t) n(v',t) dv' + \int_v^{\infty} \beta(v,v') v(v') g(v') n(v',t) dv' \quad [2-41]$$

$h(v,v')$ est la fréquence de collision de deux gouttes de volume v et v' , $\lambda(v,v')$ est l'efficacité de coalescence après la collision, $g(v)$ est la fréquence de rupture d'une goutte de volume v , $\beta(v,v')$ est la probabilité de former une goutte de volume v par la rupture d'une goutte de taille v' et $v(v')$ est le nombre de gouttes formées par la rupture d'une goutte de taille v' . L'équation différentielle est ensuite discrétisée en un certain nombre d'intervalles correspondant à des classes de tailles de gouttes.

2.6.3 Coalescence

Nous ne nous attarderons pas sur les expressions des probabilités de collisions dans la mesure où nous nous intéressons principalement à des systèmes comprenant des surfactants, et pour lesquels la coalescence est inhibée. Les principes de la modélisation de la coalescence sont donnés ci-après.

La fréquence de collision en régime turbulent provient de la théorie cinétique des gaz. Elle suppose que les gouttes suivent les lignes de champ et n'ont pas d'interaction mutuelle. Dans ces conditions, on obtient l'expression suivante [Levich, 1962]

$$h(d_i, d_j) = \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 (\bar{u}_i'^2 + \bar{u}_j'^2)^{1/2} n_i n_j \quad [2-42]$$

qui se réduit à $h(d) = k v d^2 n^2$ pour deux particules de même volume, avec k et v donnés par le tableau 2 en fonction du régime considéré. Pour prendre en compte les interactions entre particules, on introduit un paramètre C_I tel que :

$$h(d) = C_I v d^2 n^2 \quad [2-43]$$

Pour modéliser l'efficacité d'une collision, on peut prendre en compte (au moins) deux éléments :

- Les interactions électrostatiques entre particules si elles sont chargées. On peut alors faire intervenir la hauteur de la barrière d'interaction tirée du modèle DLVO. On écrit dans ce cas l'efficacité de la collision sous la forme

$$\lambda(v, v') = \exp\left(-C_2 \frac{E_M}{E_{agitation}}\right) \quad [2-44]$$

- La résistance due au drainage du film interstitiel, qui nécessite une hypothèse sur la nature des conditions aux limites : surfaces rigides, semi-rigides ou déformables. Dans ce cas, l'efficacité de coalescence s'écrit :

$$\lambda(v, v') = \exp\left(-C_2 \frac{\tau}{t}\right) \quad [2-45]$$

où τ est le temps de drainage, donné par le tableau 2 en fonction des conditions aux limites et t le temps de contact.

2.6.4 Rupture

L'expression la plus simple de la fréquence de rupture est l'inverse du temps de rupture d'une goutte en milieu turbulent

$$h(d) = f(\phi) \cdot (\mu_d + c\mu_c)^{-1} \varepsilon^{2/3} d^{2/3} \rho^{1/3} \quad [2-46]$$

Lachaise et al [1995, 1996], ainsi que Tsouris et Tavlarides [1994] utilisent plutôt le temps caractéristique de vie des tourbillons :

$$h(d) = f(\phi) d^{-2/3} \rho_d^{-1/3} \varepsilon^{1/3} \quad [2-47]$$

On peut aussi considérer que tous les tourbillons plus grands que la goutte participent à la rupture. [Tsouris, Tavlarides, 1994]

L'efficacité de la rupture quant à elle s'exprime en fonction du rapport entre l'énergie à fournir pour la rupture d'une goutte et l'énergie mécanique fournie.

$$\beta(d) = \exp\left(-\frac{E_c}{E_M}\right) \quad [2-48]$$

D'une manière assez surprenante, les auteurs ne considèrent que le terme d'extension de surface dans le terme d'énergie de cohésion, si bien que

$$\beta(d) = \exp\left(-C_4 \frac{\gamma \Delta Surf}{\rho_c \varepsilon^{2/3} d^{1/3}}\right) \quad [2-49]$$

$\Delta Surf$ est l'augmentation de surface due à la rupture de la goutte de diamètre d . Cette énergie dépend du nombre de gouttelettes filles que l'on considère. Le cas le plus simple, mais pas nécessairement le plus fréquent, est la rupture en deux gouttes de même volume. On peut aussi considérer le remplissage de toutes les classes inférieures au diamètre nominal tout en considérant la conservation du volume [Lachaise et al, 1996].

C_4 est le quatrième paramètre introduit dans ces modèles de rupture et coalescence. On peut réduire le nombre de paramètres à 3 en normalisant les termes de création et de destruction de gouttes.

2.6.5 Prise en compte de la quantité de surfactant

Le surfactant intervient dans la modélisation par deux aspects. S'il est chargé, il intervient dans la répulsion électrostatique entre les gouttelettes en modifiant le potentiel de surface de la goutte, et donc en modifiant la valeur du maximum d'énergie d'interaction entre les particules [Mendiboure, 1992 ; Tobin et Ramkrishna, 1999]. De plus, il est consommé au fur et à mesure que l'émulsification progresse. On a donc variation de la concentration en surfactant dans la phase continue, diminution de la couverture et partant augmentation de la tension interfaciale [Mendiboure, 1992]. Cet effet est pris en compte en calculant à chaque itération en temps la quantité de surface créée, la quantité de surfactant adsorbée et en reliant la tension interfaciale à la couverture par l'isotherme de Langmuir.

Cependant, dans de nombreuses applications industrielles, le surfactant est incorporé en excès et est présent au-dessus de la CMC en phase continue. La consommation de surfactant pendant la mise en émulsion est alors un phénomène marginal et il est plus adéquat de s'intéresser à la vitesse d'adsorption.

2.7 Pratique de la mise en émulsion

Nous avons vu les bases de la rupture des gouttes, de la coalescence et de l'intervention de surfactants dans des milieux simples et très dilués. La pratique industrielle est bien différente car elle implique le plus souvent des écoulements très complexes, aussi bien laminaires que turbulents, des concentrations en phase dispersée élevées et l'utilisation de mélanges de surfactants et de stabilisants. Les bases théoriques exposées dans les paragraphes précédents se révèlent alors très utiles, si les différents paramètres sont bien évalués suivant la situation.

Nous ne nous intéressons ici qu'à la mise en émulsion mécanique, c'est à dire par dissipation d'énergie sous forme mécanique afin de rompre la phase dispersée en

gouttelettes. Il existe d'autres moyens de mise en émulsion, principalement basés sur des phénomènes physico-chimiques, comme l'émulsification spontanée et l'inversion de phase. L'étude de ces systèmes déborde largement le cadre de ce travail [Salager et al, 2000].

Nous recenserons et décrirons dans un premier temps les différents outils de mise en émulsion en insistant sur ceux permettant un fonctionnement en ligne puis nous donnerons un classement de ces différents instruments.

2.7.1 Outils de mise en émulsion

La fabrication d'émulsions est évidemment intimement liée à l'opération de mélange, puisqu'il s'agit de disperser finement une phase dans une autre. Il est donc naturel que les outils utilisés industriellement pour le mélange de deux fluides miscibles le soient aussi pour deux fluides non miscibles ; on retrouvera donc comme outils dispersants les agitateurs classiques (turbines, hélices, rubans hélicoïdaux) utilisés en réacteurs discontinus. Une autre classe d'outils est la classe formée par les outils de type rotor-stator, utilisés en réacteurs discontinus, en canard ou en ligne [Myers et al, 1999]. On rencontrera également des homogénéisateurs haute-pression, et enfin des mélangeurs statiques.

2.7.1.1 Agitateurs

Une écrasante majorité des opérations de mélange liquide-liquide est réalisée en discontinu dans des réacteurs agités. Il a donc été naturel d'utiliser les agitateurs utilisés pour les opérations de mélange pour réaliser des dispersions liquide-liquide. Ces agitateurs sont bien connus et leurs principales caractéristiques répertoriées [Nagata, 1975]. Ils sont en général utilisés en régime turbulent pour les dispersions et les équations [2-14] et [2-20] déterminent le diamètre de goutte maximum. La puissance dispersée est évaluée à partir de l'expression du nombre de puissance N_p

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad [2-50]$$

D est le diamètre de l'agitateur, N la vitesse de rotation et ρ la masse volumique de la phase continue. Comme le montre la figure 2-6, N_p est constant en régime turbulent et varie suivant les agitateurs.

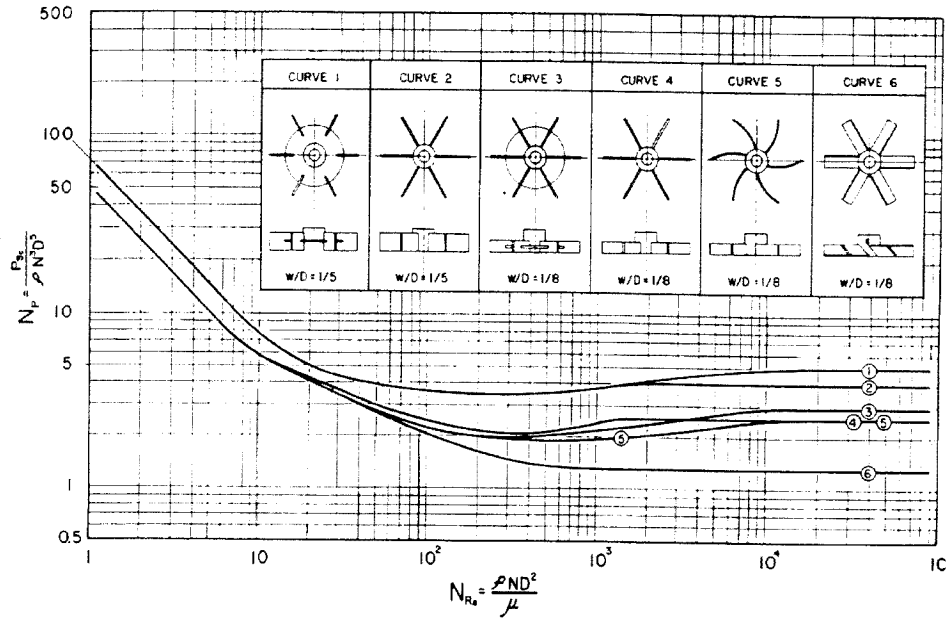


Figure 2-6 : consommation de puissance pour différents agitateurs. Mise en évidence du nombre de puissance. [Bates et al, 1963]

Si V est le volume de liquide agité, la puissance moyenne dissipée est

$$\bar{\varepsilon} = \frac{P}{\rho V} \quad [2-51]$$

Suivant l'analyse de la rupture de gouttes en milieu turbulent, pour un système liquide-liquide donné, seule la dissipation d'énergie détermine la taille des gouttes formées. Habituellement, le maximum de la dissipation d'énergie se situe dans la zone de décharge de l'agitateur, et on choisit un agitateur ainsi que les conditions de fonctionnement en fonction de ce maximum d'énergie dissipée. Récemment, Henzler et Biedermann [Henzler et Biedermann, 1996] ont étudié la dispersion de systèmes modèles liquide-liquide pour des agitateurs à écoulement axial, comme des hélices marines et des agitateurs à pales inclinées, et à écoulement radial comme des turbines

Rushton. Ils ont montré qu'à même énergie dissipée moyenne, la turbine de Rushton produisait des gouttelettes plus grosses et ont justifié cette observation par une plus grande énergie dissipée maximale. Cependant, cette interprétation n'est pas validée par Wille et al [Wille et al, 2001], qui montrent que c'est le fort écoulement élongationnel créé par les agitateurs à écoulement axial qui est responsable de leur plus grande efficacité. Cette affirmation est étayée par une mesure par anémométrie laser de l'écoulement macroscopique autour de plusieurs types d'agitateurs. Ils montrent ainsi qu'il faut prendre en compte à la fois les contraintes turbulentes sur les gouttes, et les contraintes élongationnelles, qui sont du même ordre de grandeur. Un tel résultat avait été déjà appréhendé par Kumar et al [Kumar et al, 1991 ; Kumar et al, 1998] qui proposaient quant à eux de prendre en compte l'écoulement élongationnel à proximité immédiate de l'agitateur.

S'ils sont très utilisés pour les dispersions liquide-liquide, les agitateurs n'en sont pas moins peu efficaces car l'énergie mécanique qu'ils déploient est dissipée dans un très grand volume. Par conséquent, on préférera utiliser des outils présentant des volumes efficaces restreints.

2.7.1.2 Moulins à colloïdes

Les moulins à colloïdes sont constitués d'un rotor et d'un stator coniques séparés par un entrefer le plus souvent réglable, variant de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres. Les surfaces sont soit lisses, soit rugueuses. Les vitesses périphériques sont de l'ordre de 15 m/s. On utilise principalement les moulins à colloïdes pour la fabrication en ligne d'émulsions visqueuses, comme les émulsions de bitume ou les mayonnaises.

L'écoulement dans l'entrefer en régime laminaire est principalement un écoulement cisailant et des gradients de cisaillement de 10^4 s^{-1} à 10^5 s^{-1} sont envisageables. Des études expérimentales ont montré que les diamètres des gouttes obtenus dans ce type d'outils en régime laminaire sont compatibles avec cette hypothèse. Ceci est manifeste sur la figure 2-7, qui donne le nombre capillaire critique observé en fonction du rapport

des viscosités lors de la formation d'émulsions huile dans l'eau dans un moulin à colloïdes lisse [Schubert et Armbruster, 1992]

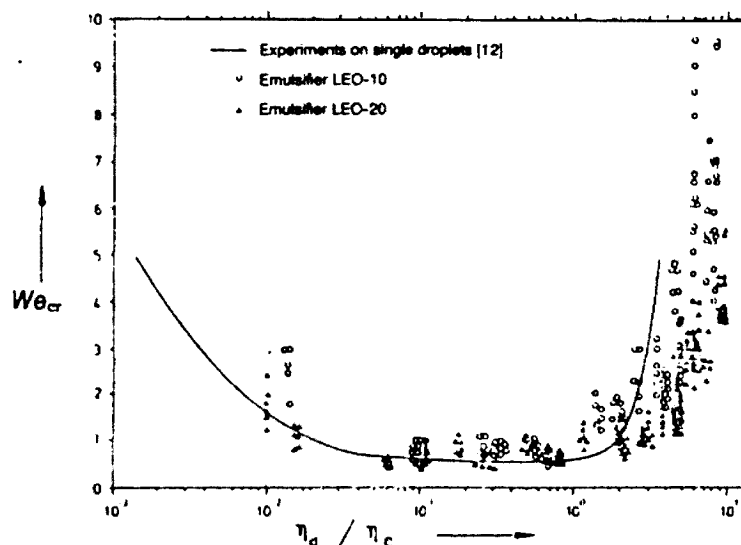


Figure 2-7 : Nombre capillaire critique (ici nombre de Weber, We) en fonction du rapport des viscosités des phases, obtenues dans un outil de mise en émulsion présentant un écoulement de type Couette. La courbe pleine représente les valeurs obtenues par Grace [Grace, 1982]. [Schubert et Armbruster, 1992]

2.7.1.3 Rotors-Stators perforés et dentelés

Une autre catégorie d'agitateurs est constituée d'outils de type rotor-stator formés d'une turbine en guise de rotor et dont le stator est un cylindre perforé ou une série de dents. Ce type tête de mélange peut être utilisé en discontinu comme en ligne.

Pour un fonctionnement en réacteur discontinu, la tête de mélange est montée à l'extrémité d'un axe, plongé directement dans le réacteur. La figure 2-8 donne un exemple de tête de mélange disponible sur le marché.

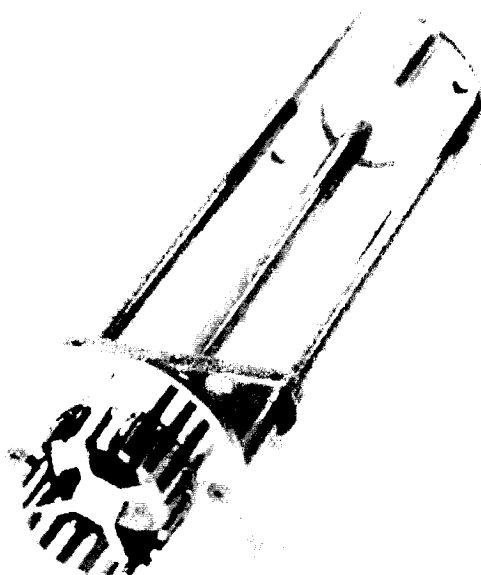


Figure 2-8 : tête de mélange pour réacteur discontinu. Charles Ross & Son, U.S.A.

Ces têtes de mélanges sont utilisées non seulement pour le haut cisaillement qu'elles sont capables de produire, mais aussi pour leur capacité à pomper le fluide environnant. Il n'est donc pas nécessaire de les coupler à un autre agitateur pour des volumes allant jusqu'à 15 m^3 .

Il existe également des géométries composées de rangées de dents interpénétrantes. Les tolérances sont extrêmement faibles. Là encore, on retrouve une utilisation en discontinu et en continu. Des exemples sont données sur la figure 2-9.

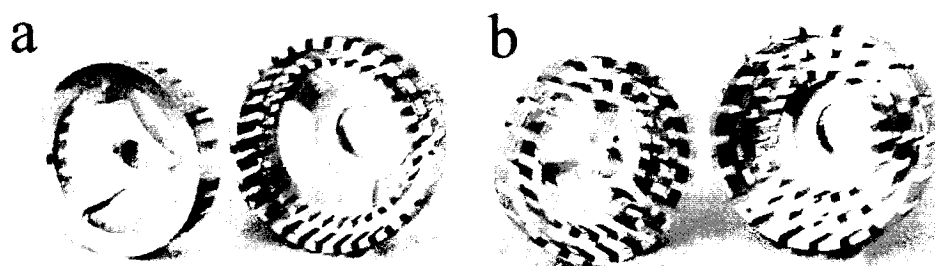


Figure 2-9 : têtes de mélange Ultra-Turrax (Ika, Allemagne) pour réacteurs discontinus.
a- Mono-étagée. b- Multi-étagée.

Ces outils ont une capacité de pompage comparable à celle des rotor-stator perforés et les débits obtenus sont du même ordre de grandeur.

Ces outils rotor-stator perforés ou dentelés sont utilisés en régime turbulent. Le volume actif étant très petit, la dissipation d'énergie est très efficace. Malheureusement, l'écoulement à l'intérieur des têtes est extrêmement complexe et difficile à décrire. Des simulations numériques récentes [Le Clair, 1995 ; Calabrese, 1999] ont montré que le maximum de dissipation a lieu à l'extrémité des dents, et se présente sous forme d'impulsions.

2.7.1.4 Homogénéisateurs haute-pression

Dans ce type d'appareils, la rupture des gouttes a lieu dans un très petit volume confiné à un clapet. Le siège du clapet est muni d'une ouverture par laquelle pénètre le liquide. La profondeur de la cavité, variant de 10 à 200 microns est réglée par le piston maintenant le clapet. Une pression de 100 à 1000 bars est produite par une pompe à piston.

Ces homogénéisateurs peuvent fonctionner en continu et produire des débits de 50 m³ par heure pour les machines de production. Il est probable que dans ces conditions, le phénomène de cavitation participe à la rupture des gouttes [Schubert et Armbruster, 1992]. A l'échelle du laboratoire, l'écoulement est laminaire et principalement élongationnel, ce qui permet d'envisager la rupture de gouttes pour des rapports de viscosité élevés [Brösel et Schubert, 1999 et 2000].

2.7.1.5 Autres outils

D'autres outils de mise en émulsion sont disponibles, mais la littérature à leur sujet est moins abondante. On trouvera par exemple des appareils basés sur des jets impactants sur un support [Soon et al, 1999], ou sur deux jets se faisant face [Stang et al, 1997], des procédés à membranes [Schubert et Stang, 1998], à ultrasons [Dalmazzone, 2000] et des mélangeurs statiques [Streiff et al, 1997].

2.7.2 Influence des différents paramètres

Dans le cadre de ce projet, nous nous intéressons particulièrement aux outils de mise en émulsion en ligne, utilisés en continu ou en canard. Plus particulièrement, nous nous concentrerons sur les outils de type rotor-stator, du fait de leur popularité importante dans le secteur pétrolier.

Dans une étude expérimentale poussée, Karbstein [Karbstein, 1994] a mis en avant l'influence fondamentale de l'énergie dissipée dans la tête de mélange pour différents outils de type rotor-stator. Il ressort de cette étude que, pour les systèmes dans lesquels la coalescence est évitée, cette énergie est le paramètre principal qui contrôle la taille moyenne des gouttelettes, avec, dans une moindre mesure, la viscosité de la phase dispersée.

La théorie de la rupture en milieu turbulent exposée dans la première partie de ce document montre que le paramètre hydrodynamique contrôlant la taille des gouttes est l'énergie dissipée par unité de temps et de volume, ε . Elle prévoit une variation du diamètre stable maximum en fonction de ε suivant :

$$d_{\max} \propto \varepsilon^{-0,4} \quad [2-52]$$

en régime inertiel. [Davis, 1987]

Malheureusement, la façon dont est calculée la puissance dissipée pour les moulins à colloïdes n'est pas claire. Néanmoins, les équations de la turbulence isotrope sont bien vérifiées.

Pour les outils de mise en émulsion en ligne, Karbstein a montré que, plutôt que ε , il est préférable d'utiliser l'énergie dissipée par unité de volume, E_v , définie par [Karbstein, 1994]

$$E_v = \bar{\varepsilon} \cdot \bar{t}_{res} = \frac{P}{Q} \quad [2-53]$$

avec $\bar{\varepsilon}$ la puissance moyenne dissipée par unité de volume, \bar{t}_{res} le temps de résidence moyen dans l'outil, P la puissance effective fournie et Q le débit à travers la tête de mélange.

Pour des émulsions réalisées en ligne lorsque la coalescence est négligeable, c'est à dire avec des émulsifiants rapides Karbstein propose que le diamètre de Sauter des gouttes évolue suivant :

$$d_{32} = C \cdot E_v^{-b} \quad [2-54]$$

ou C est une constante qui dépend de la viscosité de la phase dispersée et b est une deuxième constante. Cette équation n'est valable que pour des temps de résidence courts, de 10^{-3} s à 0,1 s. Le diamètre moyen obtenu ne dépend pas de l'outil rotor-stator pour une densité d'énergie donnée. On peut donc regrouper les outils rotor-stator en fonction de la densité d'énergie qu'ils produisent.

A densité d'énergie constante, le diamètre moyen des émulsions produites ne dépend pas de la viscosité de la phase dispersée dans la gamme [1 Pa.s ; 75 mPa.s]. Ceci est cohérent avec la théorie de la rupture en régime turbulent inertiel, et suggère que le régime visqueux, qui prévoit une variation suivant $d_{max} \approx \gamma \varepsilon^{-1/2} \mu_c^{-1/2}$ n'est pas contrôlant dans ce cas. Il faut noter que lorsque la viscosité de la phase continue augmente, le débit au travers de l'outil, s'il n'est pas imposé par une pompe extérieure, diminue. On a alors une augmentation de la densité d'énergie et pour obtenir de plus petits diamètres, on peut donc choisir d'augmenter la viscosité de la phase dispersée.

A densité d'énergie constante, le diamètre moyen ne dépend pas de la fraction de phase concentrée, toujours sous condition d'absence de coalescence et ce dans la gamme [10% ; 80%].

L'effet de la viscosité de la phase dispersée est mal connu, mais il semble que l'exposant b de la relation [2-54] en dépendent : il vaut 0,2 pour une viscosité de la phase dispersée

faible et 0,4 pour une viscosité de phase dispersée haute, ce qui semble inversé par rapport à la théorie de la rupture en milieu turbulent isotrope. [Walstra, 1993, Karbstein, 1994].

Le tableau 2-3 reprend les ordres de grandeur des variables caractéristiques pour les outils de type rotor-stator lisses et dentelés.

Tableau 2-3 : principales caractéristiques des rotors-stators lisses et dentelés. D'après [Dalmazzone, 2000]

Appareil	Rotor-stator	
	Lisse	Dentelé
Mécanisme de dispersion	Laminaire	Turbulent
Taille des gouttes $x_{32} = CE_v^{-b}$	b=1	b=0,2 - 0,4
E_v (J/m ³)	10 ³ -10 ⁵	10 ⁵ -10 ⁸
Temps de séjour (s)	0,1-1	
ε (W/m ³)	10 ³ -10 ⁶	10 ⁵ -10 ⁹
Variable de contrôle	Rapport des viscosités	Cinétique d'adsorption Viscosité de la phase dispersé

2.7.3 Rôle du surfactant

L'étude des gouttes individuelles a mis en avant l'influence du surfactant sur la déformation des gouttes et leur rupture. La compétition entre le temps d'adsorption et le temps de déformation apparaît comme contrôlant l'influence du surfactant. Au niveau industriel, cette compétition va se retrouver pour l'assemblée des gouttes. Dans les rotors-stators, et surtout dans les homogénéisateurs, la zone de déformation est très petite et les hauts débits requis induisent un temps de résidence très court. Il y a donc lieu de considérer l'influence du surfactant dans cette optique.

Les études sur l'action des surfactants sur la déformation des gouttes et la tension interfaciale effective sont difficilement applicables à des systèmes réels où l'on met bien souvent en jeu des mélanges de surfactants et une concentration non négligeable en

phase dispersée, dans des écoulements complexes. Certains concepts restent valables, au moins qualitativement.

La valeur de la tension interfaciale est contrôlée en particulier par le transport et l'adsorption du plus lent des surfactants. Il est important d'effectuer des mesures de temps d'adsorption dans une configuration proche de celle rencontrée dans la mise en émulsion. Stang et al [Stang et al, 1994] proposent un montage expérimental, comportant un tensiomètre et mesurant la tension interfaciale après la libération rapide d'une solution contenant le surfactant. Il en résulte une distinction entre surfactants rapides et surfactants lents, mais les échelles de temps considérées étant toujours de plusieurs secondes, c'est à dire bien supérieures à celles considérées dans la pratique industrielle courante.

Les surfactants lents ne peuvent garantir une surface uniformément recouverte, et ne peuvent pas agir contre la coalescence. Ceci est particulièrement important pour les hautes concentrations en phase dispersée et les grandes densités d'énergie. Dans ces cas extrêmes, la fréquence de collisions entre particules est très élevée, et une bonne couverture de l'interface est requise.

Une deuxième distinction est introduite par Taisne et al [Taisne et al, 1996] et concerne la quantité de surfactant. Ces auteurs distinguent un régime d'émulsification pauvre en surfactant quand la concentration au début de la mise en émulsion est inférieure à un dixième de la CMC et un régime riche en surfactant lorsqu'elle est supérieure à dix fois la CMC. Dans le premier cas, il y a coalescence des gouttelettes lors de l'émulsification alors que ce phénomène est absent dans le deuxième cas.

2.8 Analyse et objectifs

La littérature est donc abondante sur la description de la mise en émulsion, plus particulièrement sur la rupture et la coalescence en milieu contrôlé. Cette description est employée pour développer des voies de modélisation exposées plus haut, mais qui restent peu applicables pour définir a priori un procédé de mise en émulsion, en raison du nombre important de paramètres.

Enfin, les données sont rares sur le choix des moyens de mise en émulsion disponibles pour un système cible donné. L'analyse des temps caractéristiques présentée plus haut laisse penser que ces choix ne sont pas indépendants.

Plus particulièrement, la mise en émulsion n'est pas une simple opération d'agitation ou de mélange, car elle met en jeu des propriétés physico-chimiques que nous avons décrites. Il est justifié de s'interroger sur l'utilisation de ces propriétés particulières, notamment d'abaissement de la tension interfaciale, pour l'optimisation des processus de mise en émulsion.

Enfin, la question est posée d'une modélisation a priori de la mise en émulsion, c'est à dire de la prédiction d'une granulométrie finale compte-tenu des propriétés physico-chimiques du système et des paramètres de procédé (type de rotor-stator, débits, températures ...)

Ces questions posées par l'industrie ont été abordées dans le cas particulier d'une émulsion d'eau dans du gasoil, stabilisée par un mélange de tensioactifs non-ioniques. La teneur en eau est de 13%, la concentration en tensioactifs de 2% environ. Ce produit est représentatif d'émulsions industrielles à formulation simple dont le procédé de fabrication doit garantir une qualité constante pour des débits importants (plusieurs mètres-cubes par heure).

Trois objectifs spécifiques ont été abordés :

- Définition d'un procédé de mise en émulsion continu en milieu turbulent. Il s'agit de donner des critères pour le choix des outils de mise en émulsion et des paramètres de procédé pour produire cette émulsion à l'échelle industrielle et de manière continue. Dans les procédés retenus, des outils de type rotor-stator sont utilisés.
- Etude de la mise en émulsion en régime laminaire. Il s'agit de tirer partie de la formulation de l'émulsion pour développer des procédés de mise en émulsion en régime laminaire.
- Modélisation de la mise en émulsion. L'objectif est de développer une démarche de modélisation de la mise en émulsion incluant à la fois une description hydrodynamique du procédé et une description fine de la physico-chimie du système.

Ces trois objectifs font l'objet des trois parties suivantes de ce document.

Chapitre 3 : Procédés de mise en émulsion en régime turbulent

3.1 *Présentation de l'article*

Nous nous situons dans cette partie dans le cadre d'un développement de procédé de mise en émulsion pour une production industrielle. Il s'agit de produire plusieurs dizaines de mètres cubes d'émulsion par jour, émulsion dont le diamètre moyen doit être contrôlé. La formulation de l'émulsion est imposée et correspond à un optimum de stabilité évalué sur de petites quantités (quelques litres), au laboratoire.

Pour mettre au point un tel procédé, il est indispensable de réaliser au préalable des études à échelle réduite qui permettront de déterminer les grandeurs caractéristiques du procédé et de conserver un fonctionnement correct malgré les changements d'échelle.

Dans cette étude, nous avons considéré trois échelles de production :

- Echelle du laboratoire : le volume manipulé est de 30 litres. Cette échelle permet de tester de nombreuses configurations tout en gardant un volume important de produit.
- Echelle semi-industrielle : le volume manipulé est de l'ordre de 4 m^3 .
- Echelle industrielle : le volume de production est de 40 m^3 .

A chaque échelle, l'installation comprend un bac de stockage de la phase continue (gasoil), un système de pompage des tensioactifs, un système d'introduction de l'eau, un système de mélange à haute vitesse pour créer l'émulsion et un bac de réception du produit fini.

La procédure de fabrication est identique à chaque échelle. Les tensioactifs sont tout d'abord solubilisés dans la phase continue, par agitation mécanique. On fait ensuite circuler le gasoil additivé dans toute l'installation, y compris l'outil de mise en émulsion qui est alors utilisé comme une pompe. On ajoute ensuite l'eau progressivement en amont de l'outil de mise en émulsion. On peut alors faire fonctionner le système en canard, c'est à dire en ré-injectant l'émulsion formée dans le bac de départ, soit en ligne en la récupérant dans le bac de réception.

Les paramètres critiques pour le bon fonctionnement de la mise en émulsion sont alors :

- La géométrie de l'outil : il faut choisir un entrefer de fonctionnement dans le cas d'un moulin à colloïdes ou un nombre de dents pour un rotor-stator denté.
- La vitesse de rotation de l'outil : l'énergie dissipée est directement reliée à la vitesse de rotation.
- Le temps de résidence dans l'outil : le temps de résidence est directement lié à la vitesse de rotation, qui, dans la plupart des cas, impose un débit. Il doit être adapté pour garantir la rupture des gouttes, mais aussi la stabilisation des gouttes par les tensioactifs.

La démarche suivie consiste à tester différents outils de mise en émulsion en particulier à l'échelle du laboratoire pour déterminer des lois d'échelles permettant de mettre au point le procédé industriel. Plus particulièrement, une évaluation « géométrique » de l'énergie dissipée est proposée qui s'applique correctement aux six outils rotor-stator testés. Il apparaît que le temps de résidence est un paramètre clef dans le bon fonctionnement du procédé et il est proposé d'introduire une boucle de recirculation pour ajuster ce paramètre.

Le travail présenté ici a fait l'objet d'une publication dans Journal of Dispersion Science and Technology. (Brocart, B., Tanguy, P.A., Magnin, C., Bousquet, J., "Design of Inline

Emulsification Process of Water-in-Oil Emulsions", J. of Dispersion Sci. and Tech., 23, 45-53, 2002.)

3.2 *Design of In-Line Emulsification Processes of Water-in-Oil Emulsions*

Benjamin Brocart and Philippe A. Tanguy

URPEI, Ecole Polytechnique, Montreal, Canada

César Magnin and Jacques Bousquet

TotalFinaElf, Paris, France

3.2.1 Abstract

The fabrication of water-in-oil emulsions is a process with widespread applications in formulation engineering. The most common process approach is to use a stirred vessel provided with a high speed dispersing impeller or a rotor-stator head and operated in batch or semi batch mode. The mean drop size and the drop size distribution are usually correlated by the properties of the surfactants and the specific mechanical energy dissipated by the mixer among others. The present paper addresses an application in the oil industry: the large-scale manufacturing of a fine water-in-oil emulsion. Instead of using a tank-based operation, the idea is to create the emulsion in line and operate the process in a continuous mode. Several commercial inline dispersing technologies are available and the purpose is here to determine the process and dispersing technology parameters that make possible the fabrication of a stable emulsion. Likewise in stirred tank, it is shown that apart from the energy dissipation rate, the kinetics properties of the surfactants and the process configuration also play a major role in obtaining a stable emulsion

3.2.2 Introduction

An emulsion is a dispersion of a liquid phase into another non-miscible liquid phase. This dispersion is usually not thermodynamically stable and evolves toward the state of minimum energy, which is the complete separation of the two phases. The presence of surfactant slows down the destabilizing process and ensures long-term stability. An emulsified state may exist in almost every liquid-liquid system where miscibility is not complete, as a step in a process or as a final product. For that reason, emulsions are of major interest in the chemical, petroleum and food industries.

Apart from the chemistry of the surfactants used, the stability of an emulsion is clearly linked to the drop size distribution and the mean diameter of the droplets. Producers of emulsions are usually given a characteristic (volume/surface average or Sauter mean) diameter d_{32} to achieve with a given formulation of the product, the process conditions being the parameters they can vary to achieve the goal. Process parameters that can be varied are numerous, among which the mixing intensity, the order of incorporation of the ingredients and the temperature are the most common.

A certain amount of energy is usually required to produce an emulsion with a given mean diameter. The energy level varies from very low to very high, depending on the interfacial tensions, viscosities, concentrations of the phases and target diameter. In industry, this energy is provided using an emulsification device like mixing impellers, colloid mills, high-pressure homogenizers and toothed rotor-stators. These devices are usually self-pumping, so that a fraction of the input energy is converted into momentum. Another significant part is dissipated into heat and only a small fraction of the energy counteracts the Laplace pressure and gives rise to the production of interface through the breaking of droplets.

From a practical point of view, the problem is to choose the emulsification device and the right operating conditions to produce droplets with a given diameter at a minimum power expense and the highest flowrate possible. This is usually accomplished on a trial and error basis and can be highly time and resources consuming. Therefore, a rational way to compare emulsification devices is needed to reduce the development time and cost of an emulsification process.

Many emulsions are produced under batch or semi-batch conditions with an emulsification device located in a recirculation loop around the vessel. This is known to create a wide range of droplet size even for a well-mixed vessel [Baker, 1993]. A way to ensure homogeneity of the product is to switch to a continuous process using in-line mixers or mills, a current trend also found in modern processing industries which is seen as a way to reduce costs and increase productivity when compared to batch manufacturing.

The aim of this article is to compare emulsification technologies available for industrial use, through a geometrical based evaluation of the energy dissipated in the dispersing tool. Guidelines drawn from the production of an emulsion mimicking a commercial petroleum product are provided to select a convenient emulsification tool adapted to continuous processing conditions. The influence of the number of recycle loops on the quality of the end product is addressed, as well as the influence of the surfactant.

3.2.3 Product and analytical tools

Emulsions are numerous in the petroleum industry, an example of which is Aquazole™, a water-in-diesel oil emulsion used as a motor fuel for trucks and buses in urban areas [Haupais et al., 1997]. Aquazole™ combustion properties make it possible to reduce particles and black smoke emissions by almost 50% and nitrogen oxides (NO_x)

emissions by more than 15%, without any modification of the vehicle engine. This is therefore a very good alternative to other “green fuels”. The formulation considered in this study is close to the formulation of Aquazole, which provides a good benchmark from an industrial point of view. The emulsion is stabilized with a cocktail of non-ionic surfactants and the average diameter of the water droplets varies with the processing conditions from 0.1 μm to 1 μm . Densities and viscosities of the continuous and disperse phase are reported in table 3-1.

Table 3-1: densities and viscosities of the phases

	<i>Density</i>	<i>Viscosity</i>
Continuous phase	$\rho_c = 836 \text{ kg/m}^3$	$\eta_c = 4 \text{ mPa.s}$
Disperse phase	$\rho_d = 1000 \text{ kg/m}^3$	$\eta_d = 1 \text{ mPa.s}$

The quality of this emulsion is characterized by different means. The first one is microscopic observation. A drop of emulsion is placed between two silanized glass plates. Droplets can be seen at 1000X magnification and the dispersion state is evaluated. A distinction can be made between a well-dispersed state and an agglomerated state, as shown on Figure 3-1a and 3-1b respectively.

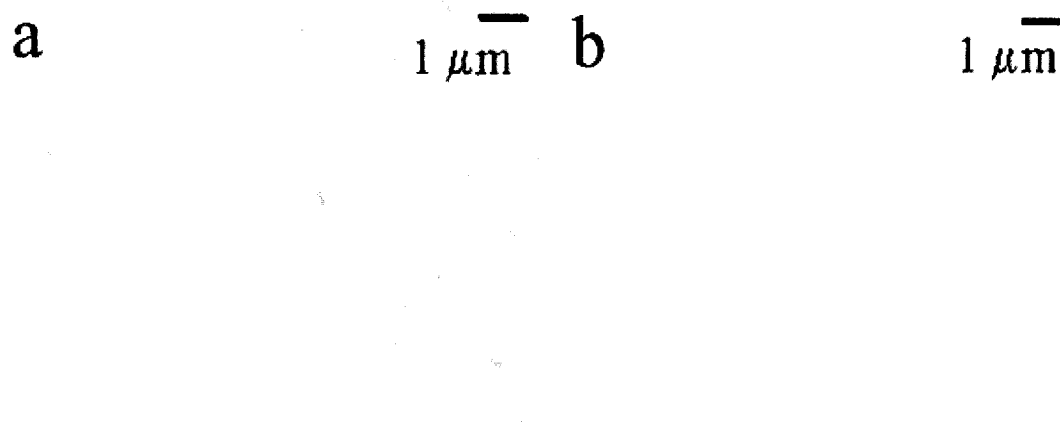


Figure 3-1: Micrographs of water in fuel emulsions. a: Unstable water in fuel emulsion. b: Stable water in fuel emulsion

A statistical treatment by counting methods proved impossible due to small diameters and poor contrast between phases. This optical method gives a first insight into the quality and stability of the product because polydispersity usually leads to sedimentation of the macroscopic sample, whereas a narrow diameter distribution ensures stability. A second test is high-speed centrifugation in order to simulate aging of the dispersion in an accelerated way [Emulsions eau dans gazole. - Détermination de la stabilité par centrifugation. Norme Française NF M07-101].

3.2.4 Experimental set-up and mixers

Emulsification experiments were carried out at three different scales, as shown in table 3-2, namely lab scale (20 - 30 L), pilot plant (1 m^3 - 4 m^3) and production plant scale (25 m^3 - 40 m^3). The experimental set-up shown in Figure 3-2 is similar in concept at each scale [Magnin et al., 2000]. An intensive in-line mixer is located in a recirculation loop around an agitated vessel. The continuous phase is blended with the surfactant in the agitated vessel and processed through the loop. Water is added near the inlet of the mixer and it undergoes high hydrodynamic stress. The homogenized material is directed

to the vessel and may be mixed again. This configuration enables the blending of the tensioactive mixture and diesel oil and the emulsion formation to be designed separately.

Table 3-2: Description of the in-line emulsification devices

Equipment	Type of rotor-stator	Power P (kW)	Max rotation speed (rpm)	Max tip speed (m/s)	Max. flow rate Q (m ³ /h)	P/Q (Wh/m ³)
A	Colloid mill	1.5	3000	9	0.45	3.1
B	Colloid Mill	20	4950	29	25	0.8
C	Slotted	30	4000	31	60	0.5
D	Slotted	35	4500	35	4	8.75
E	Toothed	3.7	8000	31	2.2	1.55
F	Toothed	1.5	15000	55	1.8	0.77
G	Toothed	7.5	15000	60	1.6	4.44

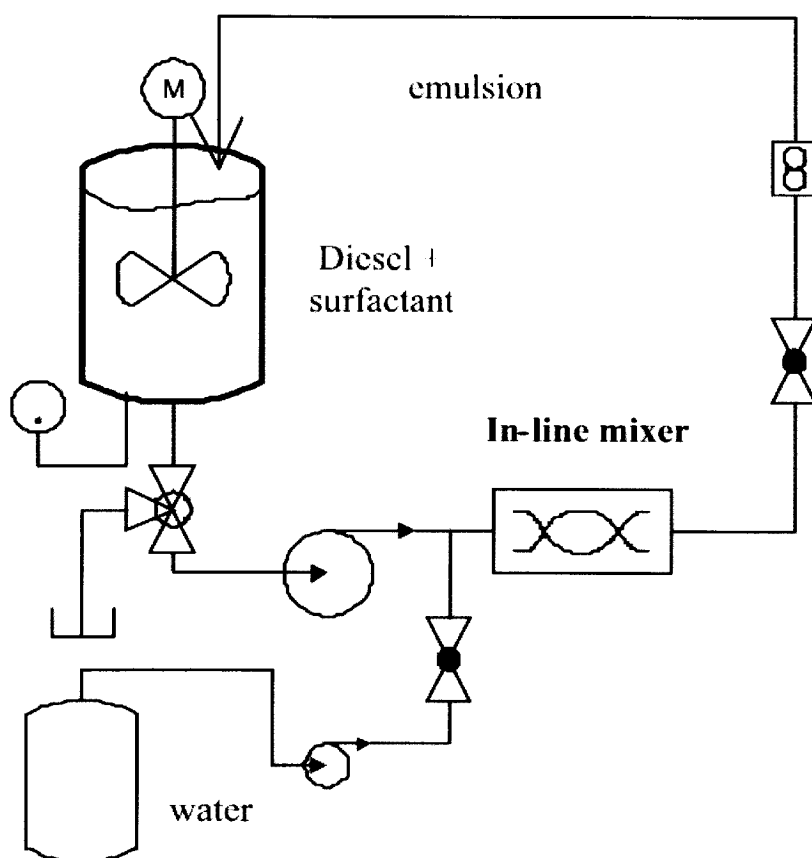


Figure 3-2: Experimental set-up

In-line mixers are of various types, among which are colloid mills, toothed rotor-stator in-line mixers and slotted rotor-stator in-line mixers. Those mixers consist in a rotor spinning at high speed in a stator. The fluid is accelerated and it undergoes shear and possibly cavitation. These mills are usually self-pumping and present some similarities with centrifugal pumps.

Colloid mills consist in a conical rotor spinning in a conical stator (Figure 3-3). The gap between the two parts ranges from millimeters to hundreds of nanometers. The rotor and stator may be smooth or grooved. This kind of mixers is known to produce high shear, up to 10^5 s^{-1} . Karbstein [Karbstein, 1994] studied the hydrodynamics in such devices and showed the development of Taylor vortices in the annular gap. Toothed in-line mixers

consist in interlocking rows of teeth, the gap between rotor and stator being fraction of millimeters. Trapezoidal tooth shape and shark teeth type can be found. Slotted in-line mixers include mixers in which the fluid is passed through a grid or slots at high speed. The nature of the hydrodynamic stress in those mixers is complicated to capture but it is generally suspected that the high level of turbulence generated is responsible of intense shear. Mills are usually provided with cooling attachment.

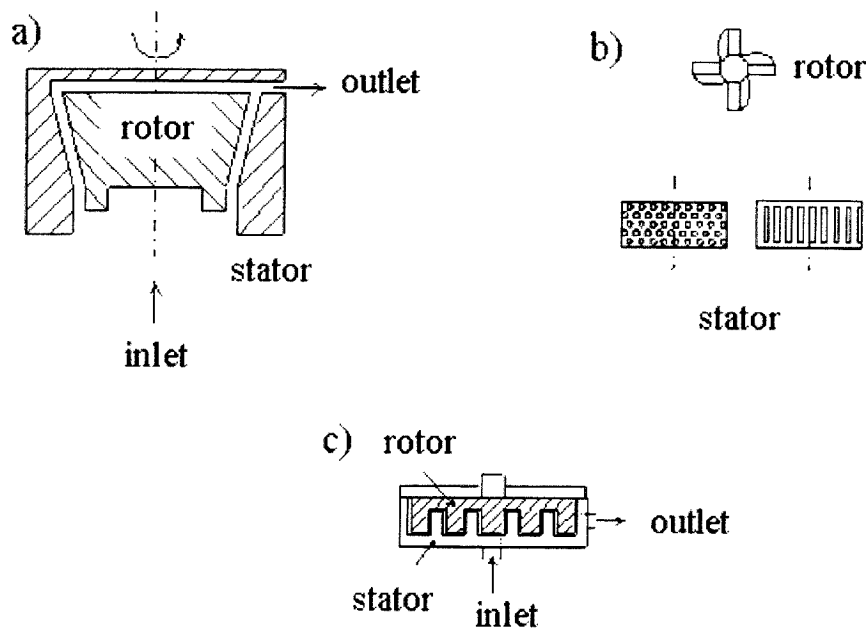


Figure 3-3: Schematic representation of rotor-stator geometries. a- Colloid mill. b- Perforated and slotted rotor-stator. c- Toothed rotor-stator

3.2.5 Fundamentals

Considering the low viscosity of the dispersed and continuous phases and the high tip speeds, Reynolds numbers above 10000 are easily produced. Therefore, the emulsification devices considered here operate in the turbulent regime. In a turbulent flow, the local velocity varies in a chaotic way. The velocity is split in two parts:

$$U = \bar{U} + u' \quad [3-1]$$

where \bar{U} is the slowly varying part of the field and u' the random part with zero average. Moreover, turbulence is called isotropic when u' is the same in all directions of space. A turbulent flow is characterized by the presence of eddies of varying dimensions. Large eddies have small u' and therefore carry few energy. According to the classical description of the isotropic turbulence [Levich, 1962], they transfer a part of their energy to smaller eddies, and so on down to a size where the energy is dissipated into heat. This is the so-called energy cascade. The size of the smaller eddies is called the Kolmogorov scale. The eddies responsible for the deformation of droplets of disperse phase are called energy carrying eddies and their size x is related to the velocity fluctuation by

$$u' = C x^{1/3} \varepsilon^{1/3} \rho_c^{-1/3} \quad [3-2]$$

where ε is the power density in the flow and ρ_c is the density of the disperse phase.

Based on the droplet diameter and local fluid velocity, a Reynolds number relative to the droplet R_d is defined.

$$R_d = \frac{\rho_c d \bar{U}}{\eta_c} \quad [3-3]$$

Where d is the droplet diameter. If R_d is larger than 1, inertial forces are predominant whereas viscous forces may play a significant role if R_d is less than 1. In the inertial regime, droplets are deformed by local pressure differences created by energy carrying eddies. The order of magnitude of this pressure differences is $\rho(u')^2$. Droplets may deform and break when this pressure differences exceed the Laplace pressure that tends to keep the droplet spherical. The Weber number We expresses the ratio of the deforming forces and the cohesion forces:

$$We = \frac{\rho_c (u')^2}{\gamma / d} \quad [3-4]$$

where γ is the interfacial tension. Consequently, the maximum droplet diameter in the inertial regime is calculated from Equations [3-2] and [3-4] as

$$d_{\max} = C \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_c^{-1/5} \quad [3-5]$$

In the viscous regime, droplets are deformed by the hyperbolic flow created by larger surrounding eddies. In this case, the viscosity of the continuous phase influences the size of the droplet. The maximum droplet diameter is:

$$d_{\max} = C \gamma \varepsilon^{-1/2} \eta_c^{-1/2} \quad [3-6]$$

This diameter may be achieved when sufficient time is given for the deforming stress to be applied. Thus, the characteristic deformation time scale should be shorter than the characteristic lifetime of the energy carrying eddies τ_e :

$$\tau_e = C x^{2/3} \varepsilon^{-1/3} \rho_c^{1/3} \quad [3-7]$$

The deformation time of a droplet, given by Walstra and Smulders [Walstra and Smulders, 1998] is estimated to be:

$$\tau_{def} = \eta_d \varepsilon^{-2/3} d^{-2/3} \rho_d^{-1/3} \quad [3-8]$$

When the viscosity of the disperse phase is increased, this deformation time may become much larger than the lifetime of eddies of the equivalent size, explaining the observed increase of granulometry in those emulsions.

3.2.6 Estimation of power density

The power density ε is the process parameter linked to the emulsification device that controls the droplet diameter according to Equation [3-5]. Therefore, ε needs to be evaluated for different rotor-stator geometries. The straightforward way to calculate ε is to divide the nominal power input of the mixer by the active volume of the mixing head, as shown by Davis [Davis, 1985. Davis, 1987]. The power density can be calculated for a large diversity of mixers, from impellers to high-pressure homogenizers. With this kind of evaluation, the geometry of the mixing head is taken into account through the

power of the device and the constants in Equations [3-5] and [3-6]. To refine the modeling of the influence of the geometry, the velocity field inside the mixing head should be determined. In the case of colloid mills, the flow can be partly calculated, so that ε is analytically approximated [Pedrocchi and Widmer, 1988]. However, when more complex geometries are considered, the flow details are generally not known, although one may resort to the use of CFD to capture the complex hydrodynamics of the system.

Recent numerical and experimental studies have shown that power density is the higher at the edge of the rotor [Calabrese, 1999. Le Clair, 1995]. In the case of toothed rotor stator with tip velocity V and tooth spacing of a , bursts of epsilon of duration V/a appear in the gap between teeth. This situation is represented on Figure 3-4. Therefore, we propose to calculate the power density as:

$$\varepsilon = \frac{\text{kinetical energy}}{\text{application time}} = \frac{\rho v^2}{a/V} \quad [3-9]$$

If v is of the order of $V/2$, this reduces to:

$$\varepsilon = \frac{\rho V^3}{4a} \quad [3-10]$$

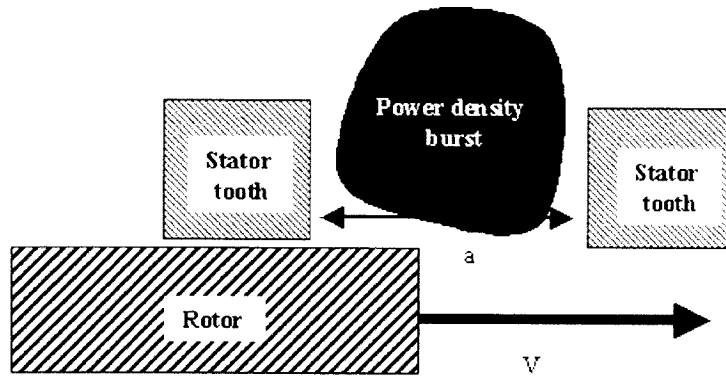


Figure 3-4: Schematic representation of a burst of power density. V is the tip velocity of the rotor, a is the spacing between two stator teeth

Emulsification devices can be compared based on this calculation. Table 3-3 shows the results of this approximation, compared with the classical way of calculation proposed by Davis [Davis, 1985], as well as the diameters calculated with Equation [3-5].

Table 3-3: comparison of power densities, energy densities and maximum diameters obtained by the classical evaluation (referred to 1) and the geometrical evaluation (referred to 2).

	Equipment	C	B	D	A	F	E	G
1	ε (kW/m ³)	2.5E+04	1.0E+05	1.1E+03	1.5E+06	7.5E+04	1.9E+05	3.7E+05
	E_v (kJ/m ³)	1.8E+03	2.9E+03	5.0E+04	2.4E+04	3.0E+03	6.1E+03	2.4E+05
	d_{\max} (μm)	25	14	86	5	16	11	8
2	ε (kW/m ³)	8.5E+06	5.2E+05	1.1E+06	3.7E+04	1.7E+06	2.3E+06	4.7E+07
	E_v (kJ/m ³)	6.1E+05	1.5E+04	5.1E+07	5.8E+02	6.9E+04	7.4E+04	2.0E+06
	d_{\max} (μm)	2.4	7.3	5.4	21.3	4.6	4.1	1.2

ε : power density

E_v : Energy density

d_{\max} : maximum stable diameter

Power density values obtained with Equation [3-10] are usually higher than the classical ones. They range from 10^8 W/m³ to 10^{10} W/m³, which is the operating range reported for high-pressure homogenizers [Schubert and Stang, 1997]. It should be noted that this power density is dissipated in very small volumes. The ranking of the mixers is also different and calculated diameters reflect this difference. A comparison with experimental data at different scale showed that calculated diameters are of the correct order of magnitude and classified in the correct sequence, which is not the case with the classical evaluation. The experimentally determined d_{\max} for the D and C in-line mixers are 3 μm and 1.5 μm for the G mixer, which is in very good agreement with our approximation. Moreover, the classical evaluation predicts a good performance of the A mixer with a d_{\max} of 5 μm but stable emulsion proved impossible to produce with this mixer, which is consistent with our prediction of a very high d_{\max} . As a general rule, the

classical evaluation overestimates the maximum diameter produced by plant-scale in-line mixers even if emulsion produced with these mixers are usually very small.

Nevertheless, the geometrical approximation of the power density does not take into account the application time of the hydrodynamic stress, namely the residence time t_{res} into the mixer. A classical parameter considered to do this is the energy density E_v , defined as [Schubert and Stang, 1997]:

$$E_v = \varepsilon \cdot t_{res} = P / \dot{V} \quad [3-11]$$

where P is the effective power input of the device and \dot{V} is the flow rate. Experimental studies (5) have shown that the maximum droplet diameter is a function of the energy density:

$$d_{max} = C(E_v)^{-b} \quad [3-12]$$

and that for a given E_v , the influence of the details of the rotor-stator geometry on the maximum diameter is limited. This is probably linked to the influence of the geometry on the dissipated energy as well as on the flow rate generated by the mixer. If the flow rate is imposed separately from the rotation speed of the head for example by an auxiliary pump, the influence of the geometry on E_v is likely to be noticeable. Therefore, we calculate E_v with ε estimated through Equation [3-10]. Typical values of E_v calculated by the two ways are also reported in Table 3-3. The values obtained by our geometrical evaluation are higher than those of the classical evaluation. They nevertheless all keep in an acceptable range.

3.2.7 Effect of recycling

In batch emulsification with recycles around the tank, the number of loops needed to obtain a stable emulsion is a crucial parameter. The quality of the product usually improves with the number of loops. Moreover, when this number of loops is high, the

Sauter diameter of the emulsion does not change anymore even if the stability curves evolve, meaning that the whole distribution must be considered. From an inline emulsification point of view, the objective is to find the operating conditions and technology yielding to stable emulsification in a single pass.

Figure 3-5 gives the evolution of the number of loops needed with the energy density E_v at different scales with different emulsification devices. To take the water content into account, the energy density in Figure 3-5 is multiplied by the volume fraction of water in the emulsion. The number of loops decreases in an exponential manner with the energy density by several orders of magnitude, for different tools and at different scales. The G mixer seems to have a very special behavior, its energy density being very high and the number of loops decreasing extremely rapidly with E_v . This particular behavior may be due to the close tolerance rotor-stator operating at very high tip speed, up to 100 ms^{-1} .

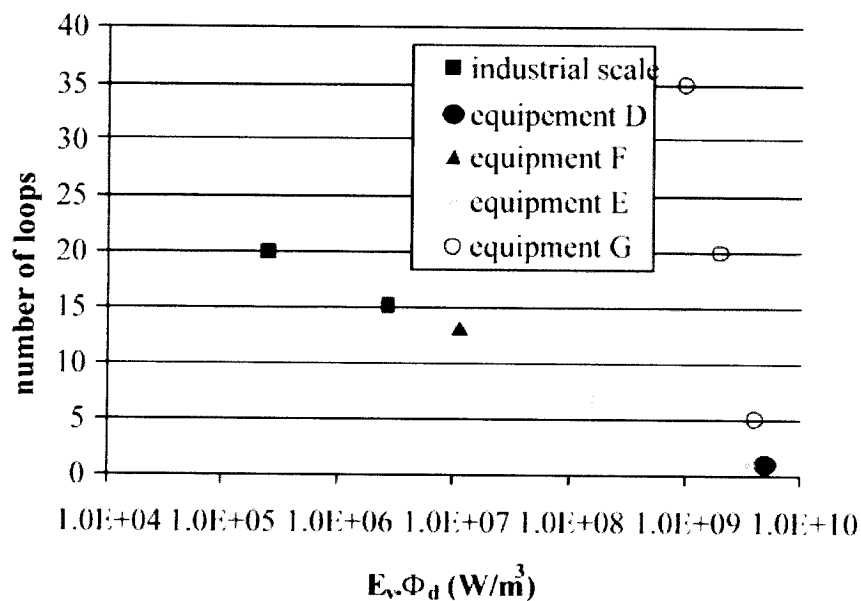


Figure 3-5: Number of loops needed to reach stability in relation with the energy density E_v related to the volume fraction of disperse phase Φ_d . Note that emulsification devices of different scales are considered.

Many options can be considered to reduce the number of loops. The straightforward way is to increase the rotation speed of the rotor. This solution is convenient at the lab scale, but may be more difficult to implement at the plant scale due to higher power consumption and temperature effects.

A second way is to increase the residence time in the mixing head in a single loop by reducing the flow rate through the mixer. Another possibility is to add a recirculation loop around the mixing head, as sketched on Figure 3-6. The actual number of loops n can be estimated knowing the volume of the recirculation loop vol , the flow rate at the inlet of the mixer F_2 and the global flow rate F_1 . The following relations hold:

$$F_1 = F_2 + F_3 \quad [3-13]$$

$$n = \frac{Vol}{vol} \left(\frac{F_3}{F_1} - 1 \right) \quad [3-14]$$

where F_3 is the flow rate in the recirculation loop and Vol the global volume of emulsion.

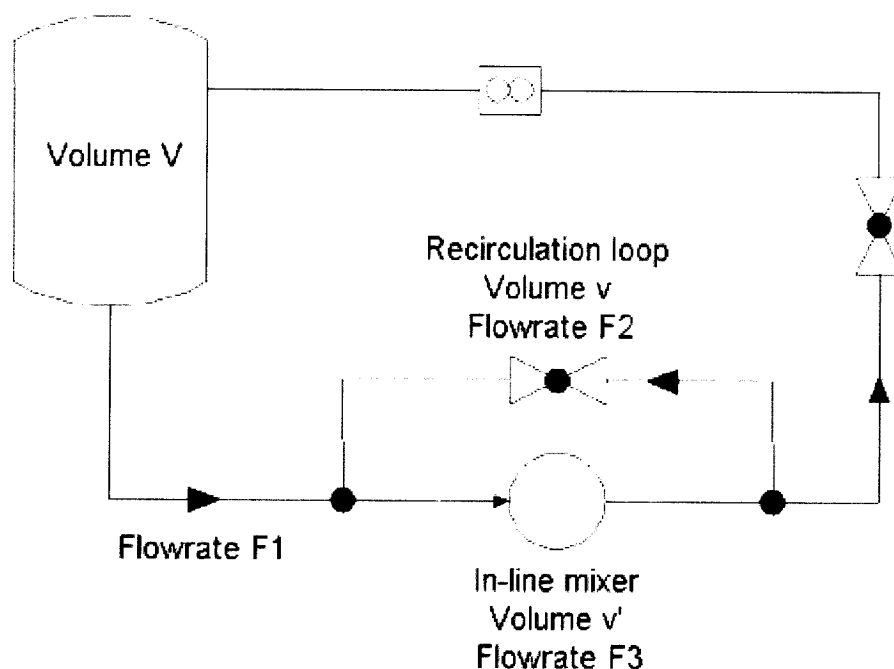


Figure 3-6: Recirculation around the mixer head

Breaking events occurring in the recirculation loop are likely to be negligible compared to those in the mixing head. With this configuration, the number of loops needed to obtain a valid product is greatly reduced.

Another way to reduce the number of loops is to increase the disperse phase content, as expected by Walstra and Smulders [Walstra and Smulders, 1998]. The flow rate is usually reduced, the residence time increased, so that E_v is increased. Moreover, the same level of energy is used to disperse more internal phase, which increases the efficiency of the emulsification. Finally, the adsorption of tensioactive materials is accelerated, reducing the interfacial tension and easing the breakup of droplets. The product is then diluted with the continuous phase for instance using static mixers.

3.2.8 Influence of the kinetics of surfactants

Surfactants are of major influence in the preparation of emulsions. They are adsorbed at the interphase, reducing the interfacial tension, so that droplet breakup is easier. At the same time, surface viscosity increases and movements of the interphase are reduced so that coalescence is hindered, as well as other deformation of the interphase. If the distribution of surfactants is not homogenous at the interphase, instabilities linked to interfacial tension gradient may appear.

From a process viewpoint, these events are associated with time scales. The adsorption time of the surfactant is to be compared with the deformation time of the droplets and the residence time in the mixing head. The surfactant is transported to the interphase by convection rather than diffusion, making the adsorption itself the limiting phenomenon. Once at the interphase, the surfactant must be incorporated in the solvating layer and possibly changes its local conformation. The whole process of adsorption may be quite lengthy. Walstra and Smulders [Walstra and Smulders, 1998] give an expression for the characteristic time:

$$\frac{\Gamma \rho^{1/3}}{m_c d^{-1/3} \varepsilon^{1/3}} \quad [3-15]$$

Γ and m_c are the surface excess and the solution concentration of the surfactant respectively. In our case, adsorption times of several tenths of microseconds are to be considered. This is not negligible compared to the deformation time of the droplets. The surface created during the emulsion formation is therefore probably not fully covered by the surfactant and the emulsification conditions are not optimal because the surface tension in the mixture is not minimum. Moreover, the interfacial tension of our system evolves with time, with a time scale of 100s approximately. As a consequence, short residence times in the mixing head may present severe drawbacks. A way to circumvent this is to increase the residence time in the mixer, by reducing the flow rate, increasing

the active volume or using a derivation loop as mentioned before. When the energy density is low, residence times of several seconds are needed in the case of the in-line production of Aquazole. When using a semi-batch process, residence time in the recirculation loop is also critical. At the industrial scale, residence times of 15 to 30 minutes are common. At the lab scale, this time may not exceed 2 minutes, so that the interfacial tension is not minimum when the product is processed again. It is therefore suggested to introduce a delay between two successive loops.

3.2.9 Design of in-line process

All the above discussion makes it possible to design in-line emulsification processes for low viscosity emulsions. Once the target diameter has been determined, the desired level of energy density E_v is calculated. The choice of the appropriate in-line mixer considering the scale of the unit is made easier. Knowing the geometry of the available mixing heads, the residence time needed can be anticipated and compared with the characteristic time of the interfacial tension decay. An auxiliary recirculation loop may be needed.

According to the classical Bancroft rule, the surfactants are mixed with the continuous phase. This can easily be done by a set of static mixers with the surfactants being fed by a dosing pump. A second set of static mixers is then used to produce a crude pre-emulsion, the quality of which is crucial for the final quality of the product. Finally, the desired granulometry is achieved by an in-line mill. The concentrated emulsion obtained may be stored or diluted right away.

3.2.10 Conclusion

The process of emulsion formation in rotor stator geometries is very complex. The breakup of droplets can be partly understood using the framework of the isotropic turbulence. Time scales for breakup and surfactant adsorption can be derived, as long as the power density in the flow is known. We propose an evaluation of the power density based on geometrical considerations for various rotor stator configurations and different scales. This evaluation gives a correct classification of mixers compared to experimental data, at the lab scale, as well as at the plant scale. When a semi-batch process is considered, the number of loops needed to obtain a stable is shown to vary exponentially with the energy density.

To switch from a semi-batch process to a truly in-line process, residence time in the mixer should be carefully matched with the adsorption time of the surfactant. Finally, increasing the internal phase content is shown to drastically improve the emulsification process.

3.2.11 List of symbols

- a : gap between rotor teeth (m)
- d : drop diameter (m)
- d_{\max} : drop maximum stable diameter (μm)
- E_v : energy density (W/m^3)
- m_c : surfactant solution concentration (kg/m^3)
- P : power consumption (kW)
- $Q, F1, F2, F3$: flowrate (m^3/h)
- Rd : Reynold number relative to a drop
- t_{res} : residence time (s)

- U : velocity field (m/s)
- \bar{U} : slowly varying part of the velocity (m/s)
- u' : random part of the velocity (m/s)
- V : tip velocity (m/s)
- x : size of energy carrying eddies (m)
- Φ_d : disperse phase fraction
- Γ : surface excess (g/m^2)
- γ : interfacial tension (N/m)
- η_c : continuous phase viscosity (Pa.s)
- η_d : dispersed phase viscosity (Pa.s)
- ρ_c : continuous phase density (kg/m^3)
- ρ_d : disperse phase density (kg/m^3)
- τ_{def} : deformation characteristic time (s)
- τ_e : eddies lifetime (s)

3.2.12 References

- BAKER, M.R. (1993) "Droplets Breakup Using In-Line Mixers Located in Recirculation Loops Around Batch Vessels". Chem. Eng. Sci., 48(22), 3829-3833.
- HAUPAIS, A.; SCHULZ, P., BROCHETTE, P. (1997) "Emulsified Fuel and One Method for Preparing Same". WIPO Patent 34969.
- Emulsions eau dans gazole. - Détermination de la stabilité par centrifugation. Norme Française NF M07-101
- MAGNIN, C.; PRUDHOMME, J-B, SCHULZ, P. (2000) "Method for Preparing an Emulsified Fuel and Implementing Device". WIPO Patent 34419
- KARBSTEIN, H.(1994) "Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen". PhD Thesis, University of Karlsruhe, Germany.
- LEVICH, V.G. (1962) *Physical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

- WALSTRA, P., SMULDERS, P.E.A.(1998) Emulsion Formation. In *Modern Aspects of Emulsion Science*, Bernard P. Binks Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK; 56-99.
- DAVIES, J.T. (1985) "Drop Sizes of Emulsions Related to Turbulent Energy Dissipation Rates". Chem. Eng. Sci., 40(5), 839-842.
- DAVIES, J.T. (1987) "A Physical Interpretation of Drop Sizes in Homogenizers and Agitated Tanks, Including the Dispersion of Viscous Oils". Chem. Eng. Sci., 42(7), 1671-1676.
- PEDROCCHI, L., WIDMER, F. (1988) Formation of emulsions in a turbulent shearfield. Proceedings of the 6th European Conference on Mixing, Pavia, Italy, May 24-26, 205-212
- CALABRESE, R.V (1999). "Assessment of Rotor-Stator Mixing Devices", The 17th Biennial North American Mixing Conference, Banff, Alberta, Canada
- Le CLAIR, M.L. (1995) "Optimize Rotor-Stator Performance Using Computational Fluid Dynamics" The Paint and Coatings Industry Magazine, 11(3), 46-48.
- SCHUBERT, H., STANG, M. (1997), 'New developments in the production of food emulsions', Deuxième congrès mondial de l'émulsion, Bordeaux, France, 23-26 Septembre, 4, 327-335

3.3 Conclusion

Un errata concernant l'article Brocart, B., Tanguy, P.A., Magnin, C., Bousquet, J., "Design of Inline Emulsification Process of Water-in-Oil Emulsions", J. of Dispersion Sci. and Tech., 23, 45-53, 2002 doit tout d'abord être fait.

Dans l'équation [3-1], u' désigne la partie aléatoire de la vitesse, dont la moyenne temporelle est nulle. Dans l'équation [3-2], cette même variable désigne la moyenne des moindres carrées de la différence entre la vitesse et sa moyenne temporelle :

$$u' = \langle (U - \bar{U})^2 \rangle^{1/2} \quad [3-16]$$

Cette moyenne n'est pas nulle et est une caractéristique importante de l'écoulement turbulent. Elle est centrale dans la comparaison des outils de mise en émulsion.

L'évaluation d'outil de type rotor-stator pour une application en émulsification est habituellement réalisée par des essais successifs, en se basant sur une valeur cible de vitesse linéaire du rotor, habituellement 10 m/s. Nous proposons ici une évaluation a priori basée sur un calcul de l'énergie dissipée dans l'entrefer de l'outil et faisant intervenir l'ouverture entre les dents du stator. Cette évaluation « géométrique » est appliquée à plusieurs appareils différents, à différentes échelles, et donne un classement cohérent des outils.

Suivant cette relation, il est avantageux de réduire le plus possible l'écart entre les dents du stator, tout en augmentant la vitesse de rotation. Ce concept est appliqué à l'extrême sur les outils rotor-stator en ligne de la société Charles Ross and Son, constitués de plusieurs rangées de dents extrêmement fines, séparées d'entrefers très fins. Un exemple est représenté sur la figure 3-7. Cet appareil est l'outil G du tableau 3-3 de la partie précédente.

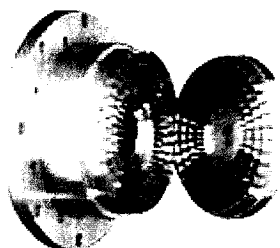


Figure 3-7: tête de mélange de l'outil X-series de Charles Ross and Son.

Des mesures expérimentales seraient souhaitables pour valider plus avant ce concept d'évaluation géométrique. De telles mesures sont néanmoins impossibles à mener dans les outils commerciaux, qui sont fabriqués dans des matériaux métalliques. Des prototypes transparents ont été utilisés [Calabrese, 1999], mais sont adaptés pour que la mesure optique soit possible. Il est nécessaire en particulier d'augmenter significativement les tolérances pour pouvoir visualiser les écoulements, ce qui éloigne des conditions industrielles.

Il est également envisageable de calculer numériquement l'écoulement dans ces géométries complexes. Cette entreprise reste encore extrêmement complexe. Une approche de ce type est développée dans la partie 5 de ce travail.

La prise en compte des temps caractéristiques de rupture de goutte et d'adsorption des tensioactifs est le deuxième élément déterminant pour la mise au point du procédé de mise en émulsion, en particulier pour tendre vers un procédé en ligne. A l'échelle du laboratoire, l'introduction d'une boucle de recirculation autour de la tête de mélange permet d'augmenter le temps de séjour dans la zone de forte turbulence de quelques millisecondes à quelques secondes, tout en limitant l'échauffement. Au niveau industriel, cette configuration est également possible mais il est alors nécessaire de prévoir un refroidissement de la tête de mélange. En augmentant le temps de séjour, on permet aux tensioactifs les plus lents de s'adsorber à la surface des gouttes nouvellement créées et de stabiliser l'interface.

Le nombre de recirculations nécessaire pour stabiliser l'émulsion diminue de manière exponentielle avec l'énergie apportée au système. Les systèmes rotor-stator industriels

de grande taille (grandes vitesses linéaires) sont donc habituellement efficaces directement en ligne.

Pour améliorer l'efficacité de la dissipation de l'énergie dans le volume de la tête de mélange et diminuer le temps d'adsorption des tensioactifs, il est possible d'augmenter la fraction de phase interne de l'émulsion, ce qui implique de prévoir une étape de dilution de l'émulsion concentrée produite. Il faut néanmoins veiller à rester en régime dilué, de manière à ne pas augmenter outre mesure la viscosité de l'émulsion et éventuellement changer de régime hydrodynamique. La production d'émulsions concentrées en régime laminaire fait l'objet de la partie 4 de ce projet.

L'ensemble des éléments de dimensionnement de procédé de mise en émulsion a donné lieu à un dépôt de brevet pour la mise en émulsion en continu. (Brevet FR2801057 A1 « PROCEDE DE PREPARATION EN CONTINU D'UNE EMULSION STABLE EAU- COMBUSTIBLE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN ŒUVRE » en annexe de ce document. Des extensions ont été obtenues : WO 0136569 A1 et EP1240278 A1). Le produit considéré est fabriqué de manière industrielle sur plusieurs sites par un procédé semi-continu.

Chapitre 4 : Mise en émulsion en régime laminaire

4.1 Présentation de l'article

La production d'émulsions en régime turbulent est particulièrement bien adaptée à notre cas d'étude dans lequel les phases en présence sont peu visqueuses et où la concentration en phase dispersée est faible. L'action de pompage des outils rotor-stator est alors utilisée pour véhiculer le fluide, ce qui évite d'utiliser un système de pompage supplémentaire. Il est possible de faire varier la quantité d'énergie dissipée dans le système en modifiant la vitesse de rotation de l'outil ou le temps de séjour dans la tête de mélange. On peut donc modifier la taille des émulsions produites en modifiant des paramètres mécaniques.

En regard de ces procédés en régime turbulent dissipant énormément d'énergie, il est intéressant d'utiliser les propriétés physico-chimiques particulières des systèmes mis en jeu pour adapter le procédé de fabrication. En particulier, la fabrication d'émulsions fait intervenir des tensioactifs dont une des propriétés est de réduire la tension interfaciale entre les phases huile et eau de l'émulsion. On peut exploiter cette propriété pour réduire l'énergie nécessaire à la formation de surface dans le procédé.

Par ailleurs, il est également pertinent industriellement de chercher à réduire les volumes manipulés lors de la fabrication, et ce par exemple en augmentant la concentration en phase dispersée au moment de la fabrication et en diluant l'émulsion concentrée produite. Dans ce cas de figure, l'émulsion produite est très visqueuse dès que la fraction volumique atteint quelques dizaines de pourcents. L'écoulement n'est plus turbulent, mais laminaire ce qui limite l'énergie apportée au système.

Ainsi les deux aspects évoqués ci-dessus se rejoignent dans le développement de procédés de mise en émulsion en régime laminaire. Sous ces conditions d'écoulement,

on cherchera à augmenter la fraction de phase dispersée, tout en augmentant dans les mêmes proportions la concentration en surfactant ce qui permettra d'en exploiter au mieux les propriétés physico-chimiques.

Dans cette partie, on étudie différentes technologies de mise en émulsion en régime laminaires. On étudie dans un premier temps l'influence de la fraction de phase dispersée sur la distribution de tailles de particules obtenues. La taille moyenne ne semble pas dépendre de la fraction de phase dispersée sur une large gamme de variation de ce paramètre.

L'influence de l'outil de mise en émulsion est ensuite étudiée et on montre qu'il n'a que peu d'influence. Il semble donc que le système soit essentiellement contrôlé par la physico-chimie en jeu, en particulier par la quantité de surfactants et la viscosité des phases.

L'étude de développement de procédés en régime laminaire a fait l'objet d'un article, soumis à « Chemical Engineering Research and Design »

4.2 Comparison of Mixing Technologies for the Production of Concentrated Emulsions

B. Brocart^{a,b,*} and P. A Tanguy^b

^a Total Petrochemicals France, BP 47, 64170 Lacq, France

^b Chaire Total, Ecole Polytechnique, Montreal, Canada

*corresponding author

4.2.1 Abstract

Emulsion formation has been studied using various mixing technologies, namely a rotor-stator high shear turbine, a mixing vessel equipped with a large paddle, an internal blender and a magnetic stirrer. It is shown that very fine droplets can be obtained with a very low energy input as far as the appropriate physical chemistry conditions prevail. At disperse phase concentrations over 35%, the particle size depends mostly on the surfactant concentration and is insensitive to the mixing technology used. When the disperse phase concentration is further increased, stable dense packed emulsions with large particle diameter are produced and behave as gels. The physical chemistry parameters derived from the batch experiments are applied to an in-line production of fine emulsion using static mixers under creeping flow conditions.

Keywords: Emulsification, concentrated emulsions, mixing, laminar, surfactant

4.2.2 Introduction

Emulsions are versatile products, widely encountered in the petrochemical industry. Most industrial emulsion production processes involve a turbulent mixing of the two phases, with the addition of the appropriate surfactant. The dispersed droplet diameter is related in parts to the energy input into the system. However, a simple order of magnitude calculation shows that the energy spent to form an emulsion is usually much larger than the actual droplet surface energy in the final product. For example, the

surface energy of an assembly of 2 μm in diameter water droplets at a volume fraction of 30% in oil is 45 J/L, considering an interfacial tension of 50 mJ/m². 45 J is the energy needed to light a 45 W light bubble for 1s, an energy input much below the one used in the usual emulsification processes [Brochette, 2001]. Most of the energy is actually lost as heat (thermal dissipation) or converted into momentum for phase contacting (hydrodynamic mixing).

The huge gap between the energy input and the final surface energy arises in part from the remarkable capacity of surfactants to efficiently reduce the interfacial tension between immiscible fluids (as far as the surfactant system is properly chosen). Another reason is related to the difficulty in designing mixing equipment that properly focuses the energy dissipation where it is needed. For example, in-line high shear mixers frequently used to produce emulsions on-line are usually self-pumping. This pumping capacity, albeit usually beneficial to the process, is a sign of energy loss by momentum transfer.

Low energy emulsion processes however exist, that reduce the energy input for the production of emulsions. Laminar or transitional flow regimes are then dominating. These processes use some physicochemical characteristics of the systems at hand. Two of these processes are the thermally induced phase inversion and the dense phase emulsification.

The first method consists in heating the emulsion through the Phase Inversion Temperature (PIT) of the considered surfactant, inverting suddenly an oil in water emulsion to a water in oil emulsion or vice versa [Shinoda, 1967; Kunieda and Shinoda, 1982; Salager et al., 2000] This method uses a well-known property of anionic surfactants, and it can produce remarkable results in terms of droplet size and distribution. It is however difficult to upscale to an industrial application.

The second method involves the production of high internal phase ratio emulsions in laminar regime. This method is widely used in the food industry to produce sauces or in the bitumen industry to produce bitumen in oil emulsions for road surfacing [Leal-Calderon et al., 2003]. The main idea is to increase the internal phase content over the theoretical critical concentration of 64%, up to 99% in some cases, and to produce emulsions with a very small energy input. The surfactant concentration in the continuous phase is usually high, and very low interfacial tensions can be obtained in these conditions. Moreover, the high internal phase content dramatically increases the viscosity of the emulsion, yielding the production of very viscous pastes that are usually stable for long periods.

Very fine and monodispersed bitumen emulsions can be obtained with this method, which is usually challenging [Gingras et al., 2005]. Bibette and al. [Bibette et al., 2002] present the formation of emulsions having a very high level of uniformity in very soft laminar conditions. They claim that the main droplet formation mechanism is the Rayleigh instability of liquid strands produced by the laminar mixing. They observe that the final droplet size gets smaller as the dispersed phase concentration increases. They therefore confirm the results by Aronson [Aronson, 1989] that showed a reduction of the mean particle size of oil in water emulsions from 6 μm to 2 μm by increasing the dispersed phase content from 40% to 90%. The same experiment also showed an acceleration of the fractionation kinetics with increasing oil content.

In a previous study [Brocart et al., 2002; Schultz et al., 1999], the production conditions of an emulsified fuel oil using in-line high shear mixers were investigated. It was shown that the main parameters were the energy dissipation rate, as well as the residence time of the emulsion in the highly turbulent flow. This was likely related to the kinetics of the surfactants adsorption at the interface. In part, the emulsification process was controlled by the surfactant behavior.

The above results led to the idea that the actual hydrodynamic conditions under which the emulsification was conducted could be of little influence, and that the physical chemistry of the system could be the major driving force of the emulsion formation. Hence, emulsion production under laminar conditions could be considered, paving the way for new production processes of emulsified fuel oil.

This concept has been tested in the present work using various batch dispersion technologies, namely a high shear mixer, an internal blender, a standard mixing vessel and a simple magnetic stirrer. In the forthcoming, the efficiency of the various devices will be compared and the appropriate physical chemistry conditions determined using particle size and interfacial tension measurements. The conditions determined by the batch experiments will then be applied to produce fine emulsions in a continuous process using static mixers under creeping flow conditions.

4.2.3 Methods and Materials

4.2.3.1 Liquid phases

The oil phase used in this study is standard low-sulfur diesel oil and the aqueous phase consists of distilled water. The surfactant is a mixture of three nonionic surfactants, chosen to give the appropriate long-term stability to the product. The formulation of the commercially available product named Aquazole (www.aquazole.com) contains 13% water and 2 % surfactants. The benefit of incorporating water in the diesel oil is a 50% reduction in black smoke and particle emissions, and a significant decrease of nitrogen oxide formation [Haupais et al., 1997].

4.2.3.2 Mixing devices

The mixing tools tested in this study are laboratory devices working in the turbulent, transitory or laminar regime.

Ultra-Turrax

The first mixing device used in this study is a classical Ultra-Turrax T25 rotor-stator turbine from IKA. The diameter of the rotor D is 14 mm and the clearance e between rotor and stator is 0.5 mm. The distance a between two slots of the stator is 2 mm. The rotation speed N used in the study is 24000 rpm, which corresponds to an energy input in the range of $\varepsilon = 6 \cdot 10^8 \text{ W/m}^3$ using the estimate found applicable in in-line turbulent conditions [Brocart et al., 2002]:

$$\varepsilon = \rho \frac{(2\pi DN)^3}{4a} \quad [4-1]$$

The turbine is immersed in 100 mL of liquid. For smaller volumes, an Ultra-Turrax T8 turbine can be used. In this case, the stator diameter is 10 mm. This system is shown on figure 4-1. During a typical experiment, high energy dissipation induces a temperature increase of the order of 15°C.

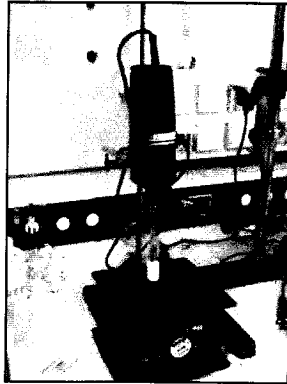


Figure 4-1: Ultra-Turrax T8, immersed in an emulsion

Mixing vessel

We have also used a IKA LR-1000 reactor, fitted with a truncated conical impeller. The impeller diameter D varies from 11.5 cm to 7.5 mm from top to bottom. The clearance e between the impeller and the reactor wall is 3 mm. The maximum rotation speed N is 80 rpm, which corresponds to a typical shear rate of 125 s^{-1} approximately calculated with

the following relation that has been proven applicable in the laminar regime [Barailler et al., 2006]:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\pi DN}{e} \quad [4-2]$$

The minimum liquid volume is 300 mL and the maximum capacity is 1.5 L. A typical experiment consists of a slow introduction of the dispersed phase while keeping the agitation speed constant. Considering the liquid volumes involved, a typical experiment may last from 30 min to 1 hour and the heating due to viscous dissipation is very limited. The experimental setup is represented in figure 4-2.



Figure 4-2: IKA mixing vessel.

Internal blender

The third system used in this study is an IKA MKD – 0.6 blender, frequently used for mixing high viscosity liquids or to perform solid impregnation. The mixing elements are two counter-rotating paddles. The typical minimum clearance e between the paddles is 2 mm, the paddle diameter D being 5 cm. The rotation speed N is 40 rpm, which corresponds to a shear rate of 50 s^{-1} following equation 2. The produced emulsion volume is 250 mL and the typical experiment duration is 1 hour. Here again, heating is limited. The system is presented in figures 4-3 and 4-4.

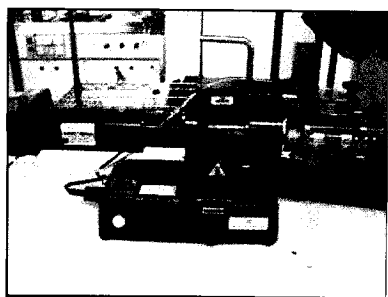


Figure 4-3: IKA MKD Blender



Figure 4-4: mixing paddles

Magnetic stirrer

The fourth setup used to produce emulsions is a simple magnetic stirrer immersed in a 50 mL beaker. The actual rotation speed of the stirrer is difficult to determine accurately, the only indication being the graduation on the control panel. The experiments are carried out with the maximum rotation speed practical, corresponding to graduation 10 and a rotation speed N of the order of 500 rpm. For a stirrer diameter D of 3 cm, and a clearance e of 0.5 cm, equation 2 predicts a shear rate of 150 s^{-1} . It should be highlighted that agitation is very inefficient in this configuration and that large volumes of the beaker remain poorly mixed.

4.2.3.3 Rheology

All rheological measurements are performed on a TA Instrument AR500 controlled stress rheometer equipped with a 20 mm cone and plate geometry. The temperature of the lower plate is regulated at 25°C using a Peltier system.

4.2.3.4 Interfacial tension

Interfacial tension is measured using a pendant drop apparatus from IT Concept (France). The interfacial tension is derived from the resolution of the Laplace equations along the interface of a water drop in the oil. Interfacial tensions down to 1 mN/m can be measured based on the analysis of the pendant drop image.

4.2.3.5 Particle Size Distributions

Particle Size distributions are measured using a Malvern Mastersizer S laser granulometer. The dispersing phase is the oil phase of the experiment (diesel oil), without surfactant.

4.2.3.6 Operating procedure for mixing

For each mixing device, the procedure is as follows:

- the phases are weighted separately
- the oil and surfactants are mixed during 5 minutes
- water is added slowly under constant mixing
- at the end of water addition, mixing is maintained for 5 minutes

- the actual emulsion type (oil in water or water in oil) is determined by a dilution test
- the particle size distribution is measured.

From an industrial point of view, the high internal phase ratio emulsion that can be formed will be an intermediate product to the final diluted emulsion. The easiest way to dilute would be to add diesel oil only, so that it is convenient to keep the water to surfactant ratio equal to the one expected in the final formulation. We have then produced emulsions at varying water content but at constant water to surfactant ratio.

4.2.4 Results and Analyses

4.2.4.1 Ultra-Turrax

Figure 4-5 shows the mean diameter and the distribution span of the particle size distributions obtained with the Ultra-Turrax dispersing system. It appears that the emulsions formed at water content of 13% have high mean diameters (over 10 μm) and they exhibit limited stability. Emulsions formed at water content between 35% and 65% show very small diameters (0.4 μm) and very narrow distributions. It is noteworthy that the diameter is constant in this water content range. This mixing system leads to very narrow distributions, as confirmed by inspection under optical microscope, as shown in figure 4-6.

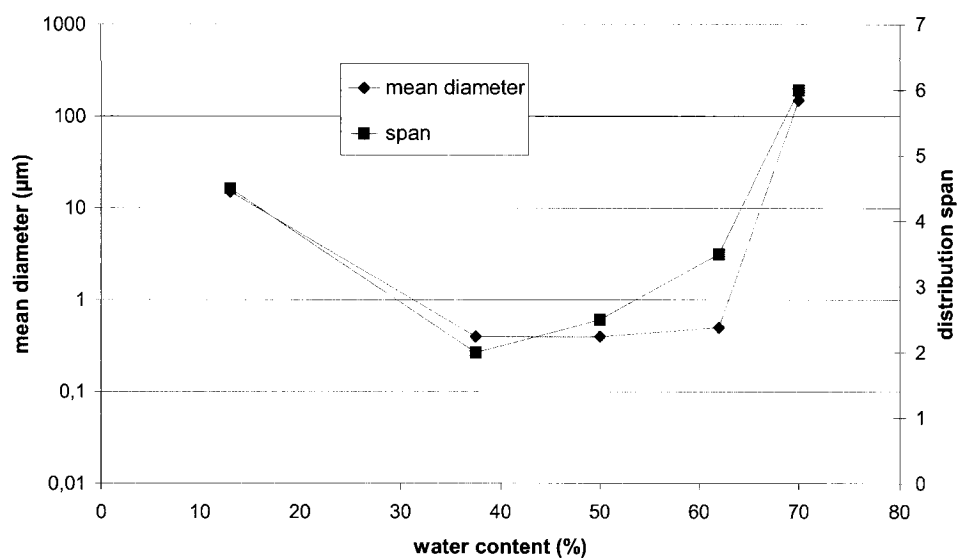


Figure 4-5: Mean diameter and distribution span for emulsions produced with an Ultra-Turrax. Water/Surfactant = 6 (by weight).

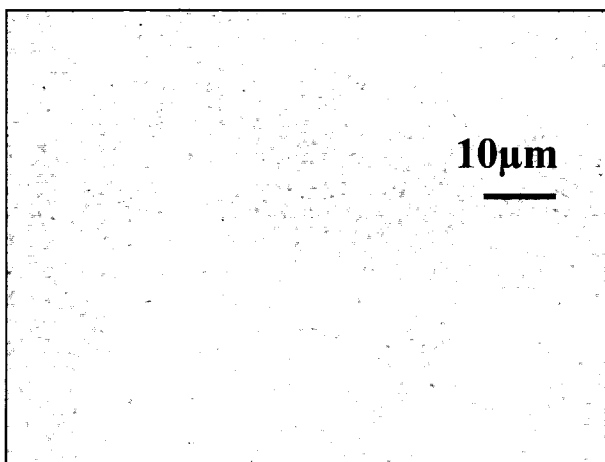


Figure 4-6: Optical microscope observation of an emulsion formed with an Ultra-Turrax. Water content is 37.5%, water/surfactant = 6 (by weight).

When the water content increases from 65% to 70%, the mean diameter suddenly increases to 100 μm . The produced emulsion is then very viscous and stable for days. It is however still a water in oil emulsion. Inversion occurs when water content is

increased over 70%. At this very high water content, an oil in water emulsion forms, which is moreover unstable.

4.2.4.2 Mixing vessel

Producing the emulsions in the mixing vessel leads to very similar results. The emulsions are unstable at low water content, and very small diameters are obtained at water content of 30% and 60%. The minimum mean diameter is the same for this mixing vessel and the Ultra-Turrax turbine, even if a significantly lower agitation speed has been used. At 70% water, emulsions show good stability but high diameters. At very high water contents, emulsions invert to oil in water.

4.2.4.3 Internal blender

Results obtained with the internal blender are very comparable. Moreover, one can produce water in oil emulsions containing up to 90% water. This is however only possible by reducing the rotation speed of the paddles to 10 rpm, otherwise the emulsion inverts to oil in water. This underlines the very high sensitivity of concentrated emulsions to mechanical stresses.

4.2.4.4 Magnetic stirring

Finally, similar results are also obtained using a simple magnetic stirrer, with high diameters at low water content, small diameters at intermediate water content and high diameters and stable emulsions at very high water content. Water contents as high as 90% can be achieved.

It should be noted that the minimum obtained diameter is higher than the one obtained with the previous mixing systems. This can be due to a very poor homogeneity in the beaker.

The results for all the tests are summarized in figure 4-7. Several comments can be made. The very small influence of the mixing type on the final obtained diameter can first be noted, irrespective of the water content. It is therefore probable that, for these

emulsions, the size of the water droplet is only determined by the physical chemistry of the system, as long as a minimal energy input is provided to mix the phases. It is also remarkable that very small droplets can be formed even with a low energy input, especially in the 35%-60% water content range.

Finally, and this is the most interesting point, very concentrated emulsions can be produced, that are stable despite their very large mean diameter.

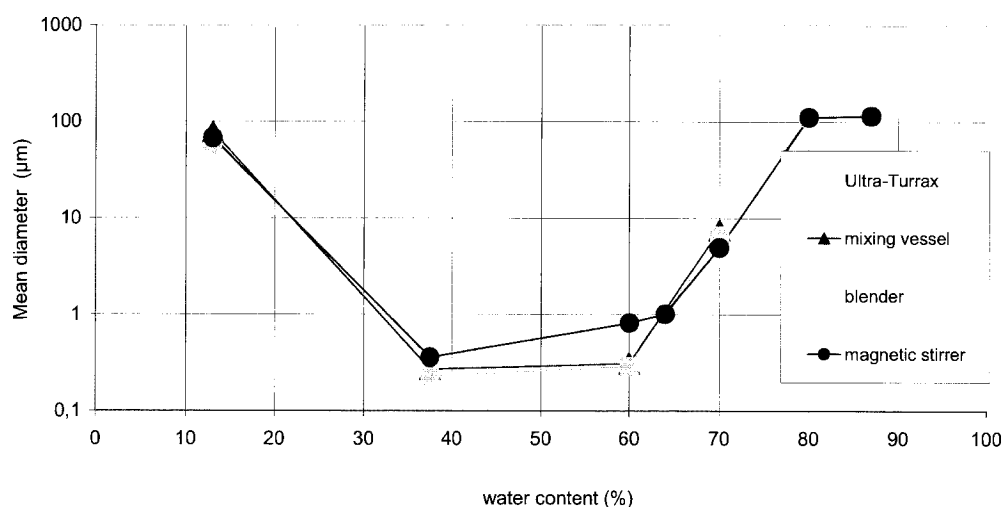


Figure 4-7: Influence of agitation on mean diameter as a function of water content. Water/surfactant = 6 (by weight).

4.2.4.5 Rheological characterization of dense emulsions

During the course of the dense emulsions production the viscosity of the product evolves drastically. Starting with the viscosity of diesel oil it ends with the consistency of a paste. From a process point of view, this implies that the mixing technology must be capable of handling strong variations in viscosity, as pointed out by Delgado et al [Delgado et al, 2005] for lubricating grease with evolving microstructure. This behavior

requires the knowledge of the rheological behavior of the product during the production and at the final stage.

High internal phase ratio emulsions exhibit some characteristics of weak gels, among which a very high viscosity. To illustrate this property, we have measured the viscosity buildup during the emulsification as well as the rheological behavior of the dense emulsion.

Viscosity buildup during production

We have used an ARES RDA controlled strain rheometer equipped with a special measuring geometry made of a double helical ribbon [Ait-Kadi et al., 2002]. The calibration of this system is performed using the concept developed by Metzner and Otto [Metzner and Otto, 1957]. It is assumed that in the laminar regime, the actual deformation rate is linearly related to the rotation speed of the ribbon, and that the torque measured by the rheometer is linearly related to the corresponding stress on the sample. Two constants K_S and K_τ then introduced:

$$\dot{\gamma} = K_S N \quad [4-3]$$

and

$$\tau = K_\tau T \quad [4-4]$$

that can be measured from simple calibration tests. The first one involves the measurement of the flow curve of a Newtonian liquid with a classical measuring system as well as with this double helical geometry. In both cases, torque measurements are independent of the deformation rate. From the measurement of the viscosity of this liquid, one can deduce the K_τ/K_S ratio:

$$\mu = \frac{K_\tau}{K_S} \frac{T}{N} \quad [4-5]$$

Then, flow curves are measured in both geometries for a non-Newtonian fluid. In this particular case, we used a 0.5% CMC dispersion in water.

Using equation [4-3], [4-4] and [4-5], one can deduce the values of constants K_s and K_τ . In our very case, $K_s = 7$ and $K_\tau = 4.5 \text{ Pa/g.cm}$.

Once the system is calibrated, it is used to produce an emulsion while measuring the viscosity. The shear rate is maintained constant at 50 s^{-1} during addition of water in diesel oil to form a 60% water emulsion. Figure 4-8 shows that the viscosity stays very low (below detection limit) until 500 s, corresponding to the addition of 12% of water. Then the viscosity rapidly increases to reach 550 mPa.s at the end of the water addition. This is the expected trend for the viscosity versus water content curve. Surprisingly, the viscosity still increases after the water addition is completed, probably due to a further reduction of the mean particle size distribution.

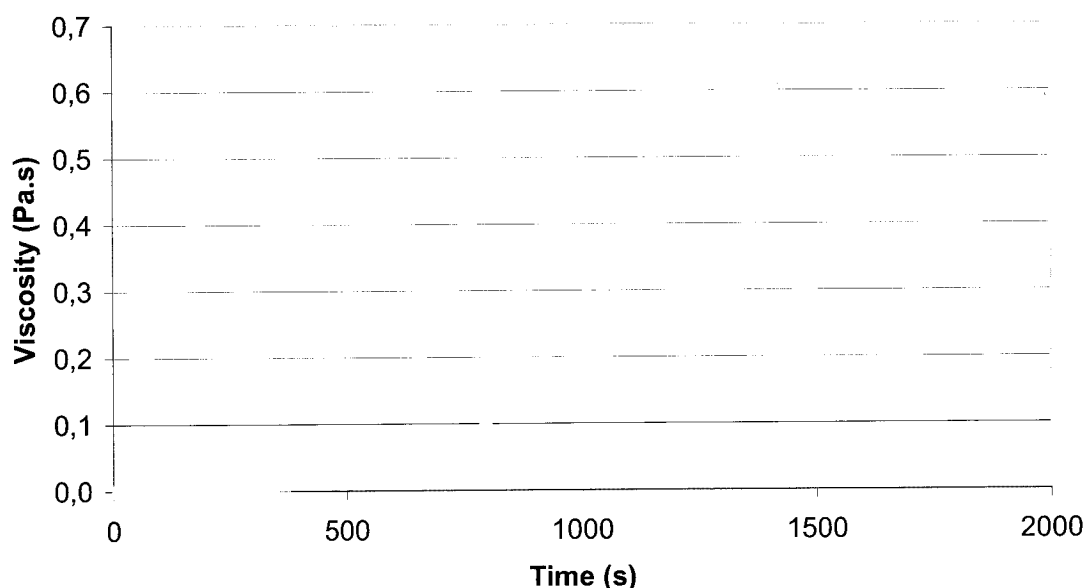


Figure 4-8: viscosity evolution during emulsion production measured in an ARES RDA rheometer. Shear rate is constant (50 s^{-1}). Final conditions: 60% water, water/surfactant = 6 (by weight). Addition is completed at 1200 s.

Rheological measurements on a dense packed emulsion

Fresh dense packed emulsions appear as pastes, with a strong elastic behavior [see for example the review by Princen, 2001]. The elastic modulus, directly linked to the deformation of the liquid films between adjacent droplets in the emulsion, is expected to increase dramatically with the disperse phase content and scale as:

$$G \approx \frac{\sigma}{R} \quad [4-6]$$

The viscoelastic properties of a dense packed emulsion were therefore studied in order to better characterize our emulsions and to help in scaling any potential industrial process. Indeed, this fluid must be pumped into pipes and elastic properties have to be accounted for in this process.

The emulsion considered here contains 60% of water and the mean particle diameter is 0.4 μm . It was produced with the internal blender. The first rheological experiment consists in a frequency sweep under a constant applied strain of 1 Pa. The results presented in figure 4-9 show that in the limited frequency range studied (0.1 Hz to 50 Hz), the emulsion shows a strong elastic behavior, the elastic modulus being 10 times higher than the loss modulus. Moreover, the elastic and loss moduli hardly vary with the frequency.

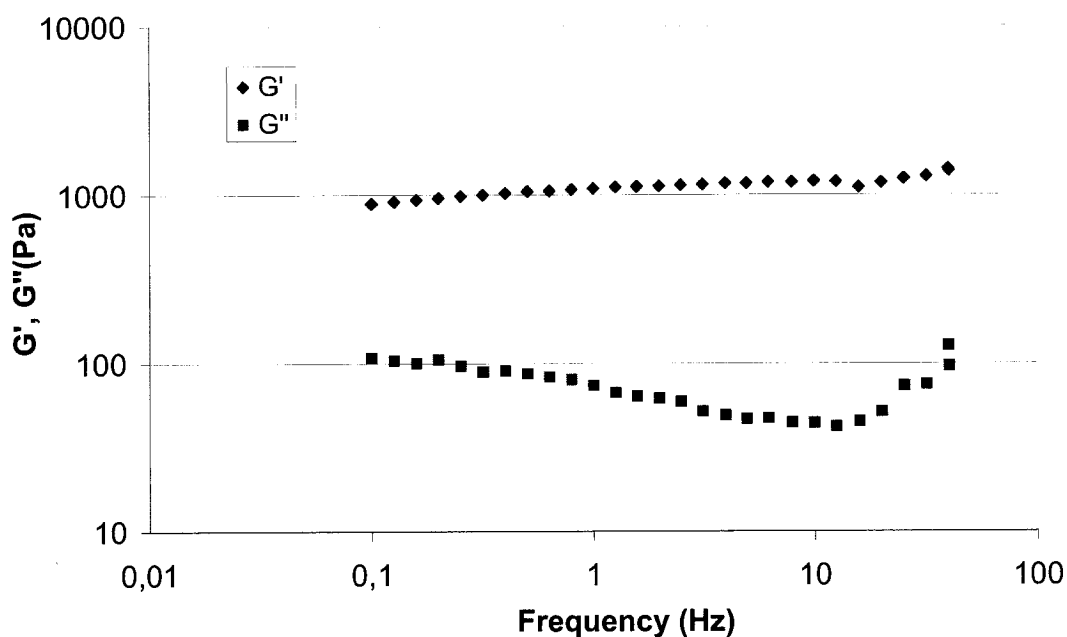


Figure 4-9: frequency sweep performed at 1 Pa and 25°C on an emulsion containing 60% water.

The second experiment consists in measuring the elastic and loss modulus at constant frequency, as a function of the applied strain. The moduli are presented in figure 4-10. They are constant from 0.5 Pa to 10 Pa. The linear domain ends for an applied stress of 12 Pa, and a cross-over point is observed at 40 Pa. This stress corresponds to the minimal stress to impose the flow of the sample (at the 1s time scale). This elastic behavior, with an elastic modulus in the range of 1000 Pa is in line with equation [4-6] when considering interfacial tension of 1 mJ/m² and droplet diameters of 1 μ m.

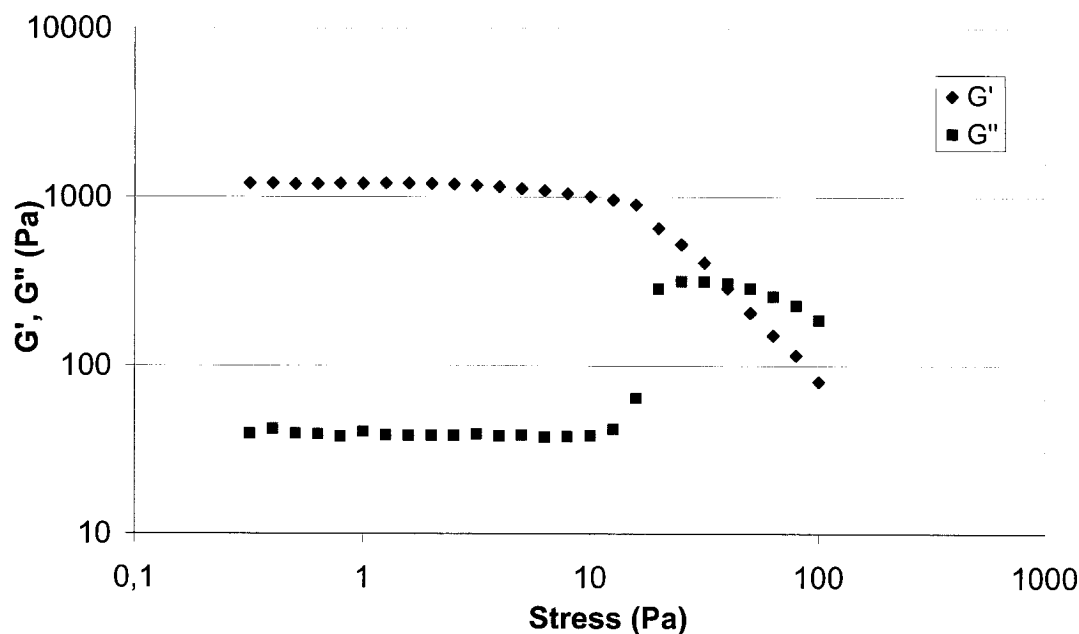


Figure 4-10: stress sweep at 1 Hz and 25°C performed on an emulsion containing 60% water.

4.2.4.6 Variation of surfactant concentration

The minimum diameter obtained seems to be a characteristic of the physical chemistry of the system at hand. One of the main parameter is obviously the surfactant concentration, which was varying with the water content in the previous experiments as mentioned before. We have therefore decided to consider as well the influence of the surfactant concentration on the particle size distribution at a constant water concentration.

Constant water content

Several emulsification experiments were performed using the mixing reactor and the magnetic stirrer. These two systems were chosen because they imply low volumes as well as moderate energy inputs, such that the effect of surfactant will prevail in the experiments. The water content is 60% and the surfactant concentration is varied from

5% to 22%. The results in figure 4-11 show that the mean particle size rapidly decreases with the surfactant concentration. It can be seen that the distribution span also decreases, although it remains higher when the magnetic stirrer is used.

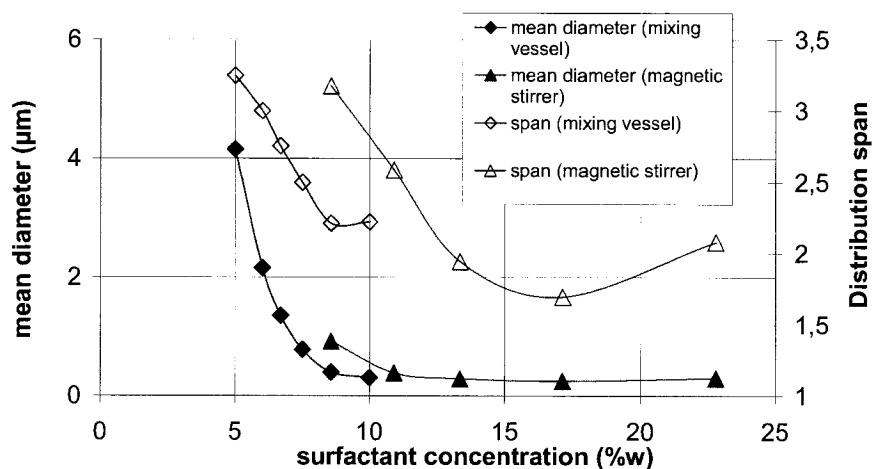


Figure 4-11: variation of the mean diameter $d_v(50,0)$ and of distribution span as a function of surfactant concentration. Water content is 60%. Blue curve: magnetic stirrer. Red curve: mixing vessel.

The rapid decrease of the diameter with the surfactant concentration is analogous to the decrease in interfacial tension when a surfactant is added to a two-phase system. In an attempt to explain the observed variations of the diameter with the surfactant concentration, interfacial tension was measured between a water droplet and an oil phase containing the surfactant while varying in concentrations. The variations of interfacial tension with time are represented in figure 4-12. They show a slow decrease in the tension, probably due to the diffusion of surfactant towards the interface. Equilibrium values are never obtained before the drop separates from the spindle. Interfacial tensions at 100s are gathered in figure 4-13 and show the rapid fall in interfacial tension with the addition of surfactant. However, concentrations are limited to 200 ppm, far from the 5%

used in practical situations. One can think that interfacial tensions are very low in the situations encountered in our emulsification experiments.

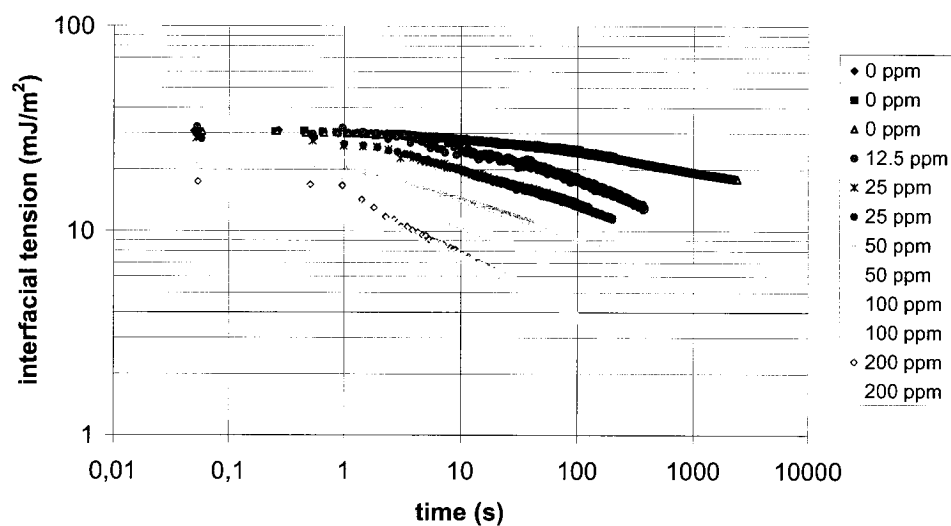


Figure 4-12: interfacial tension as a function of time and surfactant concentration in the oil phase

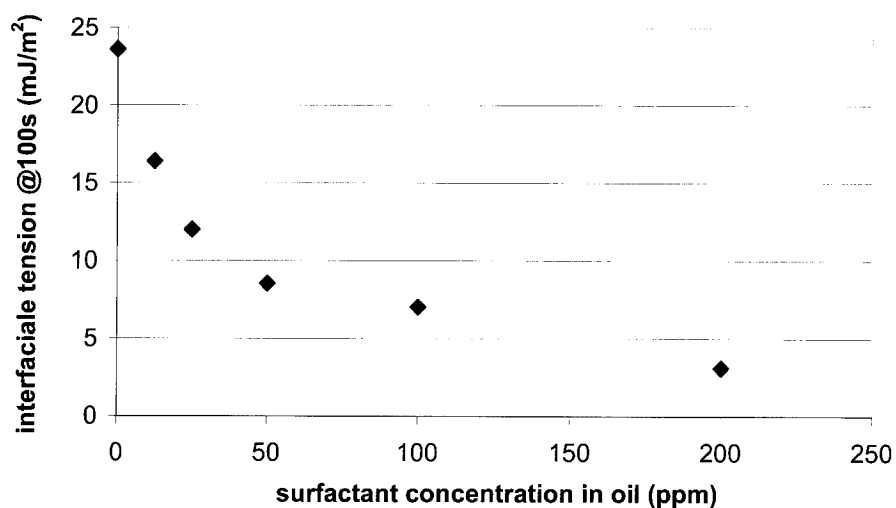


Figure 4-13: interfacial tension at 100 s as a function of surfactant concentration.

Varying water concentrations

Figure 4-14 shows the variation of the mean droplet size distribution as a function of the water content for water to surfactant ratios of 6, 7 and 10. It is obvious that the minimum diameter decreases with the amount of surfactant. Moreover, the region where large diameters are obtained at high water content appears at lower water content when surfactant concentration is reduced. In this region, the mean diameter does not depend on the surfactant concentration.

A possible explanation for the appearance of this regime is that at high water content, interfacial films are so thin that they are prone to break, yielding larger droplets (emulsion coarsening). However, the system does not invert, and large particles are stabilized.

One may admit that a larger quantity of surfactant can stabilize thinner films so that higher water content can be emulsified.

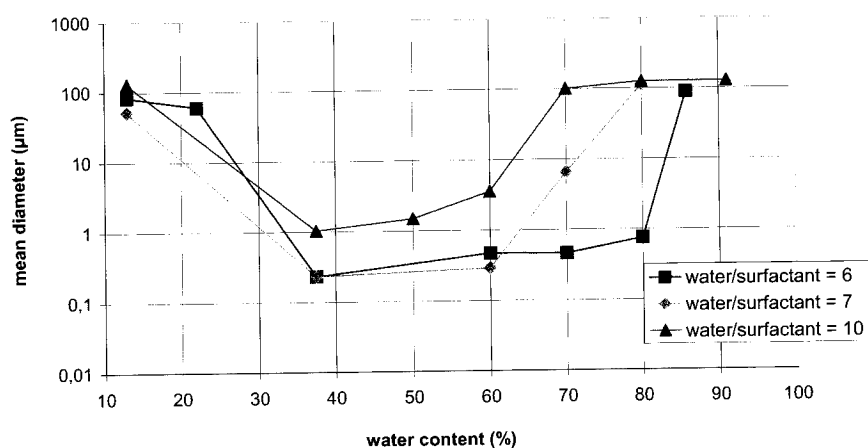


Figure 4-14: influence of the water/surfactant ratio on the variation of the mean diameter with water content. Emulsion production with a mixing vessel.

4.2.4.7 Influence of viscosity

The basic hypothesis is that the stable emulsions with large mean diameters appear when interfacial films at lower water content break. It is probable that the viscosity of the

interfacial film would play a major role in their stabilization. This was verified by changing the viscosity of the system and measuring mean diameters as a function of water content. The first experiment consisted in adding 2% of CMC to the aqueous phase. The aqueous solution viscosity was increased to 15.6 mPa.s at room temperature, without exhibiting non-Newtonian behavior. The viscosity of the oil phase was not modified. The other experiment consisted in performing the emulsification experiments at elevated temperature (50°C). In this case, the viscosities of both phases are modified. The water viscosity dropped from 1 mPa.s to 0.7 mPa.s and that of the oil phase from 9.5 mPa.s to 5 mPa.s.

The results are gathered in figure 4-15. It is shown that increasing the water phase viscosity decreases the minimal particle size obtained, but also the diameter of the dense packed emulsions. This is compatible with a reduction in coalescence during the emulsification. The results obtained at 50°C show an increase in the mean particle size over the whole range of water contents. This is also compatible with a pronounced coalescence during the emulsification process. One should however be cautious with this interpretation of the last result, as the interfacial properties of non-ionic surfactant are very sensitive to temperature.

In summary, we can say that this emulsification process is characterized by:

- a- a low water content regime where the surfactant concentration is too low to induce the formation of small droplets
- b- an intermediate regime with water content from 10% to 60%, in which the surfactants stabilize a typical diameter size that depends on the actual surfactant concentration
- c- a high water concentration regime in which emulsions behave like gels. The transition between regime b and c occurs by interfacial film rupturing

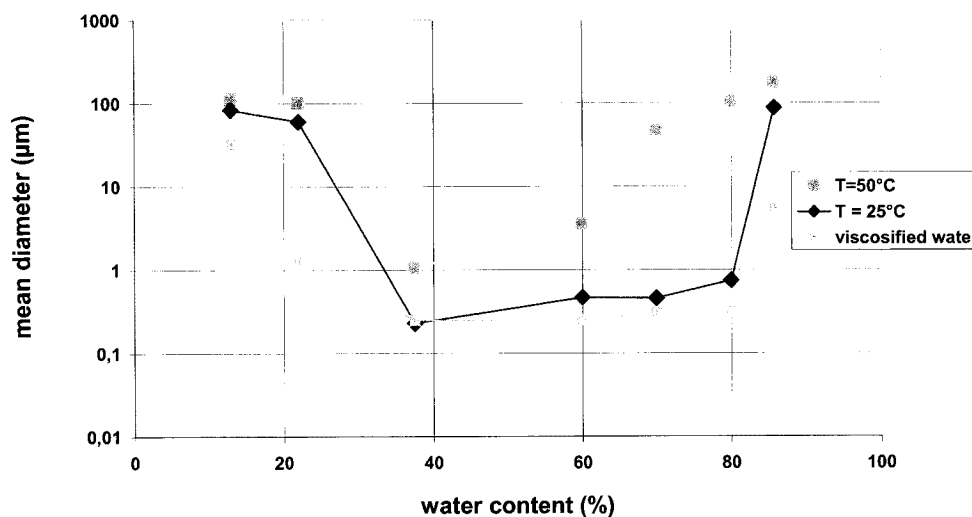


Figure 4-15: variation of the mean diameter as a function of water content, for the reference product, at 50°C and with a viscified water.

4.2.4.8 Application to in-line emulsion production

From an industrial point of view, it is highly desirable to produce these emulsions with a continuous tank-free process. We have developed a setup to test this idea, using in-line mixers working in the laminar regime.

The static mixers used are 6 elements of the SMX type, 2.5 cm in diameter. The liquids are pumped using syringe pumps at a total flowrate of 140 mL/h. The linear velocity is therefore of 7 mm/s, which corresponds to a Reynolds number of 2. The setup is presented in figure 4-16.

The mean diameters of the emulsion produced are presented in figure 4-17. Overall, the same behavior than the one obtained in batch can be observed (same shape of the curve) but with a limited high water content regime (regime c). The minimum size is the one expected from the batch experiments (0.4 μm), even if the span of the distribution is large.

These tests show that it is possible to produce emulsions in line with very small diameters, in laminar regime. The preferred water content would be 65%. One should also notice that this process is easily scalable and can be integrated in a production line, from the individual liquid phases to the final diluted emulsion. In the whole process, simple motionless mixers could be used.

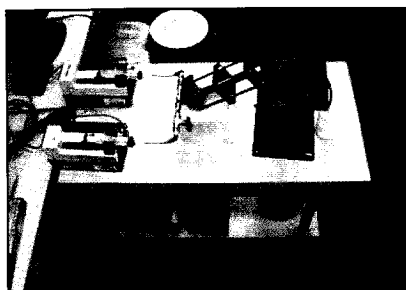


Figure 4-16: Set-up for in-line production of emulsions.

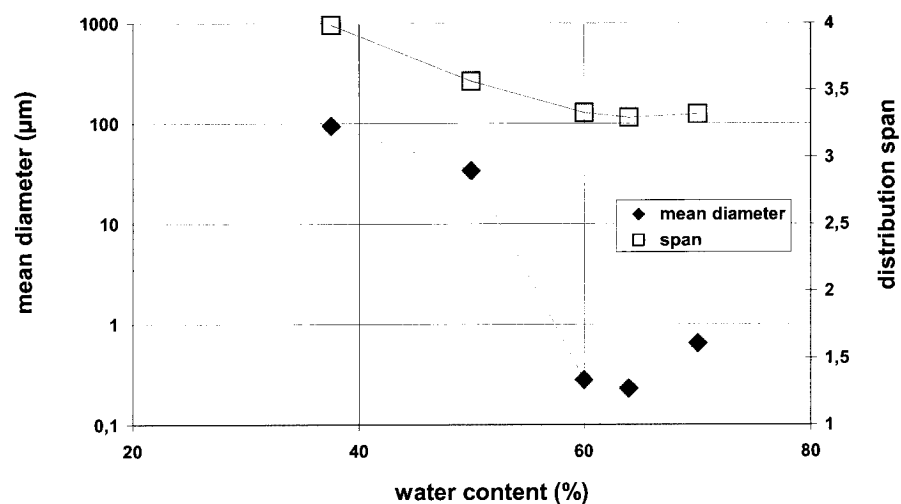


Figure 4-17: Mean diameter and span of the distribution of emulsions produced in line in laminar regime.

4.3 Conclusion

In this article, the emulsification of a diesel oil using various mixing means was studied. It was first shown that the energy input needed to produce fine emulsions can be very limited if the right physico-chemical conditions are gathered. More specifically, the minimum mean diameters are obtained by increasing the dispersed phase concentration. In these conditions a lower surfactant concentration leads to higher diameters but increasing too much the surfactant concentration does not induce significantly smaller diameters.

A dense packed emulsion regime was also highlighted, where stable, gel-like emulsions with large diameters were produced. The existence domain of these emulsions depends on the stability of the interfacial films between droplets and can be extended by viscosifying the dispersed phase. These dense packed emulsions are very sensitive to shear and invert easily to oil in water emulsions.

Finally, an in-line production of high internal phase emulsions in the laminar regime was tested using static mixers. Fine emulsions were produced under nearly creeping conditions. This production step could be easily integrated in an industrial production scheme.

4.4 Nomenclature

a : typical distance between teeth of a rotor stator, m

e : typical clearance, m

D : impeller diameter, m

G : elastic modulus (Pa)

N : rotation speed, s^{-1}

T : torque, N.m

K_S : Metzner-Otto constant

K_r : power constant

ρ : density (kg.m^{-3})

μ : viscosity, Pa.s

τ : shear stress, Pa

σ : interfacial tension (J/m^2)

$\dot{\gamma}$: shear rate, s^{-1}

4.5 References

- [1] Brochette, P., Ic&F Formation, 2001 (interface.cf@wanadoo.fr)
- [2] Shinoda, K., 1967, The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant, J. Colloid Interface Sci. 24(1): 4-9
- [3] Kunieda, H. and Shinoda, K., 1982, Phase behavior in systems of nonionic surfactant/water/oil around the hydrophilic-lyophilic-balance-temperature, J. Dispersion Sci. Technol. 3: 233-244
- [4] Salager, J.L., Marquez, L., Pena, A.A., Rondon, M., Silva, F. and Tyrode, E., 2000, Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion, Ind. Eng. Chem. Res., 39: 2665-2676
- [5] Leal – Calderon, F., Guimbertaud, F. and Bibette, F., Procédé pour préparer des émulsions concentrées et calibrées en une phase de viscosité élevée dont les émulsions de bitumes, 2003, European Patent, EP 0999890
- [6] Gingras, J.-P., Tanguy, P. A., Mariotti, S. and Chaverot, P., 2005, Effect of process parameters on bitumen emulsions, Chemical Engineering and Processing, 44: 979-986
- [7] Bibette, J., Leal-Calderon, F., Schmitt, V. and Poulin, P., 2002, Emulsion science: Basic principles, an overview. Springer Tracts in Modern Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Germany)
- [8] Aronson, M. P., 1989, The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions, Langmuir, 5(2): 494-501

- [9] Brocart, B., Tanguy, P. A., Magnin, C. and Bousquet, J., 2002, Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions, *J. Dispers. Sci. Technol.* 23: 45-53
- [10] Schultz, P., Tanguy, P. A., Brocart, B. and Magnin, C, 1999, Method for continuously preparing a stable water-fuel emulsion and device therefore, French Patent, FR2801057
- [11] Haupais, A.; Schultz, P. and Brochette, P, 1997, Emulsified Fuel and One Method for Preparing Same, WIPO Patent, WO9734969
- [12] Barailler, F., Heniche, M. and Tanguy, P.A., 2006, CFD analysis of a rotor-stator mixer with viscous fluids, accepted in *Chem. Eng. Sci.*
- [13] Ait-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A. S. and Bousmina M., 2002, Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy, *Can. J. Chem Eng*, 80(6): 1166-1174
- [14] Metzner, A.B. and Otto, 1957, R. E. Agitation of non-Newtonian fluids, *AIChE J.* 3: 3-10
- [15] Princen, H. M., 2001, The structure, mechanics, and rheology of concentrated emulsions and fluid foams, In *Encyclopedic handbook of emulsion technology*, Sjöblom J. (eds) (Marcel Dekker, New-York, USA), pp 243-278
- [16] Delgado, M.A., Sanchez, M.C, Valencia, C., Franco, J.M., and Gallegos, C., 2005, Relationship among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem, Eng. Res. Des.*, 83(A9): 1085-1092

4.6 Acknowledgements

The financial support and authorization to publish of Total S.A. are gratefully acknowledged

4.7 Conclusion

La mise en émulsion en régime d'écoulement laminaire semble être une voie prometteuse pour des développements industriels futurs. En effet, nous avons vu qu'il est possible de fabriquer des émulsions très fines et monodisperses avec un apport énergétique extrêmement limité, par exemple dans des mélangeurs statiques à très bas débit.

La variable de contrôle principal est la concentration en tensioactifs : plus celle-ci est importante, plus la taille moyenne obtenue est faible. Ceci est sans doute lié à la couverture de l'interface créée par les surfactants, une plus grande surface pouvant être stabilisée par une plus grande quantité de tensioactifs. On peut alors attendre une limite liée à la géométrie même des molécules de surfactant, c'est à dire à l'encombrement stérique des têtes hydrophiles à la surface des gouttes d'eau. Il serait donc intéressant d'utiliser des surfactants ayant une aire par molécule maximale, et donc permettant de couvrir une surface maximale à concentration donnée. De fait, on peut alors choisir d'utiliser des surfactants polymériques. Néanmoins, il faut tenir compte de temps d'adsorption importants avec ces composants, comme nous l'avons vu dans la partie précédente. Une analyse plus détaillée du rôle du surfactant à l'interface est présentée dans la partie suivante.

Nous avons également observé, à très haute teneur en phase dispersée, la formation d'émulsions denses, qui ont l'aspect de gels stables. Ces émulsions sont caractérisées par une forte viscosité et une grande taille moyenne de gouttelettes, qui ne dépend pas de l'outil de mise en émulsion. Celui-ci n'intervient que dans la teneur maximale en phase dispersée, qui est d'autant plus grande que l'agitation est douce. Dans cette gamme de teneur en phase dispersée, les gouttes d'eau sont séparées par des films interfaciaux extrêmement fins, dont la stabilité contrôle la taille maximale atteinte. Dans cette gamme, une augmentation de concentration en surfactant n'entraîne pas une diminution de la taille. Il s'agit d'un régime particulier. Il faut noter que les émulsions formées ne

peuvent néanmoins pas être diluées car les tailles des gouttelettes sont trop importantes pour garantir la stabilité de l'émulsion.

Il apparaît donc qu'il est possible d'utiliser les propriétés physico-chimiques de l'émulsion à former pour simplifier à l'extrême le procédé de fabrication. Dans notre cas, un procédé continu en régime laminaire est envisageable. La première partie du procédé serait une simple dilution des tensioactifs dans la phase continue, suivie d'une incorporation de l'eau en amont d'un mélangeur statique opéré en régime laminaire. On obtient alors une émulsion concentrée qui peut être stockée ou bien diluée en ligne.

Enfin, il faut signaler que ce même mode de production est applicable à de nombreux systèmes, dont les émulsions de bitume par exemple.

Chapitre 5 : Modélisation de la mise en émulsion

5.1 Introduction

Un objectif récurrent de l'industrie pétrochimique est de pouvoir disposer d'un outil prédictif permettant de choisir a priori les conditions de procédé pour une opération d'émulsification. En particulier, il serait souhaitable de pouvoir déterminer par la simulation numérique le type d'outil à mettre en œuvre, les vitesses d'opération, les temps de séjour à utiliser en fonction du type d'émulsion à former, de la nature des phases et des surfactants, et des tailles visées.

Il s'agit évidemment d'un objectif extrêmement ambitieux. Une étape importante pour l'atteindre serait de pouvoir calculer l'évolution d'une distribution de taille de particules dans un écoulement turbulent, représentatif de l'écoulement en rotor-stator.

Cette étape elle-même peut être subdivisée en deux parties que sont la simulation de l'écoulement proprement dit et la simulation de l'évolution des tailles de particules dans cet écoulement.

La simulation de l'évolution des tailles de particules dans un écoulement turbulent a été abordée pour le cas d'émulsions diluées, dans lesquelles la présence de particules est supposée ne pas perturber les écoulements dans le but de montrer la faisabilité d'une simulation numérique de l'émulsification.

Nous avons utilisé pour cette simulation un modèle de turbulence simple (κ - ϵ), implanté dans un code de simulation numérique par éléments finis. Le code est ensuite couplé à

un modèle de transport et d'évolution des tailles de particules. Seules des géométries simples sont envisageables pour des raisons numériques qui sont détaillées.

Par ailleurs, l'évolution des tailles de particules dépend naturellement de la physico-chimie du système et en particulier de la nature des surfactants. Nous écrivons ici également un modèle de partage des surfactants entre les phases, qui permet d'aborder le problème complexe de la cinétique d'action des tensioactifs dans l'émulsification.

5.2 Approche de la simulation numérique de la mise en émulsion

5.2.1 Simulation des écoulements turbulents

Comme nous l'avons vu au travers du travail expérimental présenté plus haut, la pratique industrielle courante est de fabriquer les émulsions en régime turbulent, le plus souvent dans des géométries de type rotor-stator, extrêmement complexes. La simulation numérique de ces écoulements est une tâche ardue, qui peut-être segmentée en différents éléments qui sont la sélection du type de modèle numérique et l'implantation du modèle choisi et validation.

5.2.1.1 Sélection du type de modèle numérique

Les écoulements turbulents sont caractérisés par une variation des vitesses à une échelle très petite, qui correspond également à l'échelle d'intérêt pour les émulsions (échelle inférieure au micromètre). Il est donc tentant d'envisager une simulation complète des écoulements à cette échelle. Ceci suppose une description très fine de l'espace, ce qui se traduit en simulation numérique par un maillage très fin. La contre partie est un nombre important d'inconnues (composantes de la vitesse et pression à chaque point du maillage) et donc un besoin de mémoire et de temps de calcul importants. Au niveau de la description physique de l'écoulement, on peut opter pour une résolution exacte des équations de Navier-Stokes par exemple avec des méthodes du type DNS ou LES [Sparlart, 2000] ou bien pour des algorithmes très facilement parallélisables, comme ceux issus des réseaux de Boltzman. Une version simple de ce dernier a été implantée dans le cadre de ce projet, mais reste très consommatrice de temps de calcul.

La simulation à l'échelle de Kolmogorov étant pour l'instant hors de portée des calculateurs courants, la voie la plus naturelle pour la simulation de la turbulence reste l'utilisation de moyennes spatiales de l'équation de Navier-Stokes.

Parmi ces modèles simples, le plus utilisé est sans doute le modèle κ - ε [Launder et Spalding, 1974] que nous avons implanté dans le formalisme des éléments finis.

5.2.1.2 Description du modèle et implantation

Equations du modèle κ - ε

Les équations de Navier-Stokes pour un fluide newtonien incompressible s'écrivent :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} &= -\nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)) \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \end{aligned} \quad [5-1]$$

Elles définissent l'évolution de la vitesse \mathbf{u} (vectoriellement) et de la pression, en appliquant les conditions aux limites convenables.

Lorsque l'écoulement devient turbulent, les équations de Navier-Stokes s'appliquent mais deviennent inutilisables car il n'est pas possible de suivre tous les détails de l'écoulement. Il est donc nécessaire de moyenner dans le temps les équations. En écrivant

$\mathbf{u} = \mathbf{U} + \mathbf{v}'$ et $p = P + p'$ où les lettres majuscules sont les moyennes temporelles des variables et les lettres primes les parties variables, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \rho \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} &= \nabla \cdot (\Sigma - \rho \mathbf{R}) \\ \nabla \cdot \mathbf{U} &= 0 \end{aligned} \quad [5-2]$$

Avec

$$\Sigma = -P\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) \quad [5-3]$$

et

$$\mathbf{R} = \overline{\mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'} \quad [5-4]$$

En plus de la valeur moyenne des contraintes de pression et de viscosité, il apparaît une nouvelle contrainte $\rho \mathbf{R}$ qui est appelée la contrainte de Reynolds. Pour résoudre ces équations, il est nécessaire d'introduire une modélisation de ce nouveau terme. Une modélisation simple est d'introduire une viscosité turbulente scalaire μ_T , telle que :

$$-\rho \mathbf{R} = \mu_T (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) \quad [5-5]$$

Les équations de Navier-Stokes moyennées s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \rho \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} &= -\nabla P + \nabla \cdot ((\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T)) \\ \nabla \cdot \mathbf{U} &= 0 \end{aligned} \quad [5-6]$$

Le problème est donc déplacé vers le calcul de la viscosité turbulente. Le modèle κ - ε propose de l'exprimer sous la forme :

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad [5-7]$$

où C_μ est une constante, κ est l'énergie cinétique turbulente et ε son taux de dissipation. Ces deux scalaires suivent alors une équation de transport :

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \mathbf{U} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \mu_T P(\mathbf{U}) - \rho \varepsilon \quad [5-8]$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \mathbf{U} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mu_T P(\mathbf{U}) - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad [5-9]$$

où le terme de production de turbulence s'écrit

$$P(\mathbf{U}) = \nabla \mathbf{U} : (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^T) \quad [5-10]$$

et σ_k , σ_ε , $C_{\varepsilon 1}$ et $C_{\varepsilon 2}$ sont des constantes dont les valeurs sont données dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : valeurs des constantes du modèle κ - ε

C_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_κ	σ_ε
0,09	1,44	1,92	1,0	1,3

Différentes conditions aux limites ont été proposées. Nous retiendrons le modèle dit à deux vitesses. Dans ce modèle, on estime tout d'abord κ à la paroi en imposant la condition de flux nul :

$$\frac{\partial k}{\partial n} = 0 \quad [5-11]$$

Puis on calcule la première vitesse par la condition de Dirichlet :

$$u_* = C_\mu^{1/4} k_p^{1/2} \quad [5-11]$$

On évalue ensuite la distance normée y^+ par :

$$y^+ = \frac{\rho y u_*}{\mu} \quad [5-12]$$

où y est la distance entre le nœud de calcul et la paroi.

On calcule ensuite la deuxième vitesse par :

$$\begin{aligned} u^+ &= y^+ & si \ y^+ < y_c^+ \\ u^+ &= \frac{1}{K} \ln(E y^+) & si \ y^+ \geq y_c^+ \end{aligned} \quad [5-13]$$

K étant la constante de von Karman, E un paramètre de rugosité (9,0 pour les surfaces lisses) et y_c^+ est une distance typique.

On applique enfin la condition mixte sur la vitesse à la paroi :

$$\tau_w = \mu \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial n} = \rho \frac{u_\bullet}{u^+} \mathbf{u} \quad [5-14]$$

Il faut retenir de ces équations que ce modèle est un modèle de premier ordre dans lequel la contrainte de Reynolds est alignée sur le tenseur vitesse de déformation. La viscosité turbulente est isotrope. Les constantes de ce modèle ont été déterminées sur des situations particulières, toujours en turbulence développée. Elles ne sont donc pas a priori utilisables pour la turbulence en extinction, près d'une paroi ou d'un point d'arrêt. En pratique cependant, ce modèle est utilisé tel quel dans de nombreuses situations.

5.2.1.2.1 Implantation du modèle et validation

Les variables κ et ε sont des scalaires transportés par l'écoulement dont les équations contiennent des termes sources et puits, éventuellement non linéaires. Il faut également souligner le couplage des équations de la vitesse et des variables turbulents par l'intermédiaire des conditions aux limites. Ces équations sont résolues par la méthode des éléments finis, dont le principe n'est pas détaillé ici (voir par exemple [Dhatt et Touzot, 1984]). Un algorithme de Newton-Raphson est appliqué pour résoudre itérativement ces équations couplées non linéaires.

Un test de référence pour ce modèle est le test de la marche descendante de Kim [Kim et al., 1978]. Dans ce test, l'écoulement turbulent sur une marche de hauteur H à un nombre de Reynolds de 47625 est simulé. Le canal a une hauteur $2H$. La vitesse d'entrée est de 1 m/s. Les valeurs initiales de κ et ε sont 0.02 et 0.0152 respectivement. L'implantation simple du modèle $\kappa - \varepsilon$ engendre de fortes oscillations et localement des valeurs négatives de κ et ε . Nous avons donc appliqué un changement de variables

proposé par Ilinca [Ilinca et Pelletier, 1999] limitant les oscillations et forçant κ et ε à des valeurs positives. Ce changement de variables s'écrit :

$$\kappa = \exp(K) \quad [5-15]$$

$$\varepsilon = \exp(E) \quad [5-16]$$

Les variables d'étude deviennent K et E. Les équations en K et E s'écrivent :

$$\begin{aligned} \rho u \cdot \nabla K = & \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla K \right] + \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) (\nabla K)^2 \\ & + \mu_t e^{-K} P(u) - \rho^2 C_\mu \frac{e^K}{\mu_t} \end{aligned} \quad [5-17]$$

et

$$\begin{aligned} \rho u \cdot \nabla E = & \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla E \right] + \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) (\nabla E)^2 \\ & + \rho C_1 C_\mu e^{K-E} P(u) - \rho C_2 e^{E-K} \end{aligned} \quad [5-18]$$

Ces nouvelles équations sont également très non-linéaires.

Les équations ainsi écrites sont résolues par la méthode des éléments finis dans le cas de la marche descendante de Kim. Le maillage, représenté Figure 5-1 comporte 9157 éléments P2+-P1 et 18798 nœuds. La résolution itérative est arrêtée lorsque la variation relative de chaque variable est inférieure à 10^{-6} entre deux itérations.

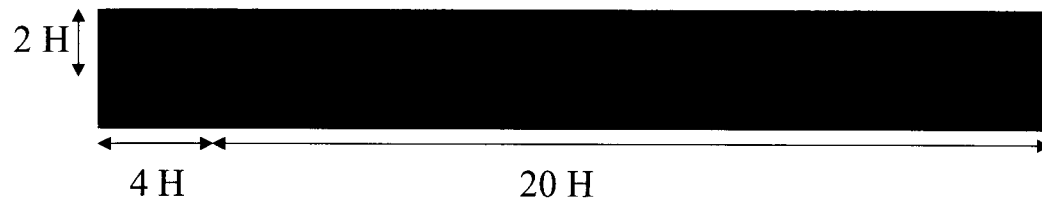


Figure 5-1 : maillage utilisé dans la simulation. Il comporte 9157 éléments P2+P1, soit 18798 noeuds.

Le premier élément de comparaison aux données expérimentales est la longueur du tourbillon qui se forme en aval de la marche, et qui est représenté sur la Figure 5-2. La longueur expérimentale (rapportée à la hauteur H de la marche) est de $x_t/H = 7 \pm 1$. Ilianca rapporte une longueur de 5.42 pour un maillage grossier et de 6,2 pour un maillage adaptatif. Dans sa revue des résultats de la littérature, Nallasamy [Nallasamy, 1987] rapporte une valeur de 5,8. Dans notre simulation, une longueur de 5,5 est obtenue, ce qui est correct pour le maillage considéré.

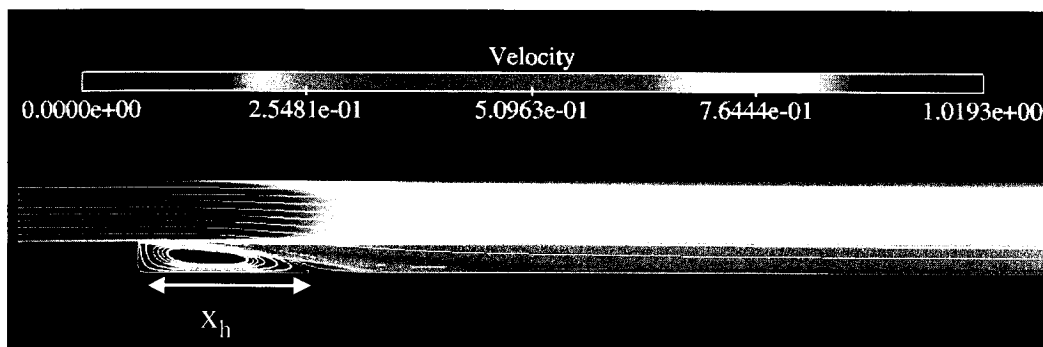


Figure 5-2 : champ de vitesse et lignes de courant pour le test de la marche. La longueur X_h correspond à la longueur du tourbillon formé en régime permanent.

Un autre élément de comparaison est la variation de la vitesse (composante horizontale) en fonction de la hauteur de la marche et de l'abscisse. La comparaison de l'expérience et de la simulation est présentée sur la Figure 5-3 pour une abscisse de $x = -H$, $x = 4/3 H$, et sur la Figure 5-4 pour $x = 16/3 H$ et $x = 48/3 H$.

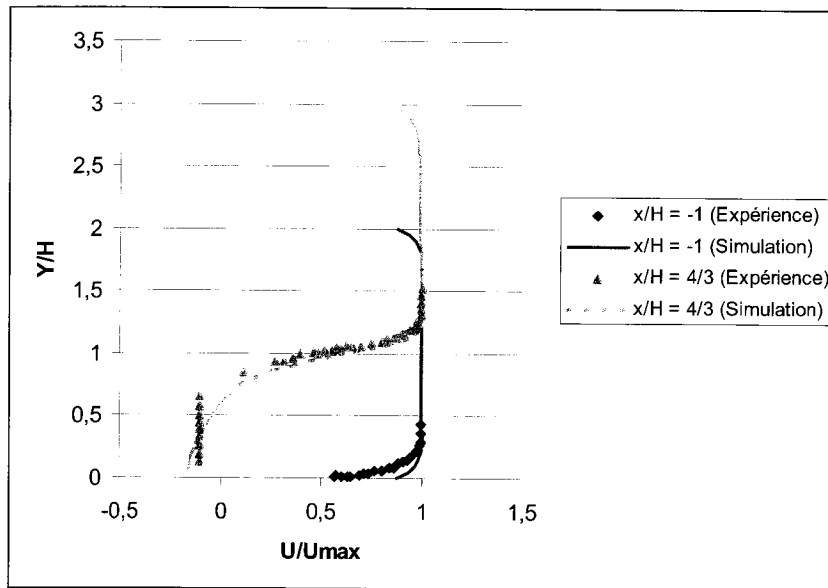


Figure 5-3 : profil de vitesse à $x/H = -1$ et $x/H = 4/3$. Comparaison entre l'expérience et la simulation

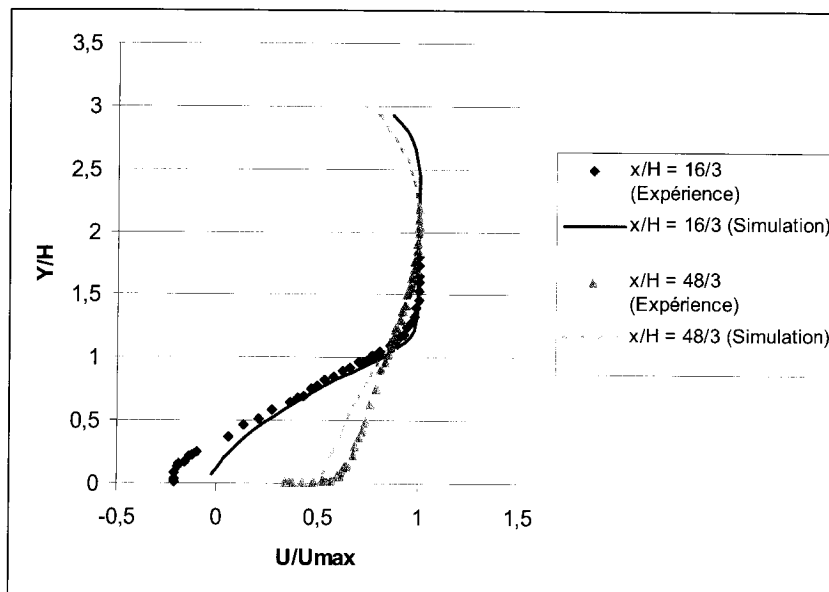


Figure 5-4 : profil de vitesse à $x/H = 16/3$ et $x/H = 48/3$. Comparaison entre l'expérience et la simulation

Dans tous les cas, l'accord entre expérience et simulation est très correct. La partie basse de la marche est la moins bien représentée. C'est aussi celle pour laquelle les vitesses sont les plus faibles, c'est à dire que le niveau de turbulence est bas, si bien que le modèle κ - ε peut ne pas s'appliquer correctement.

La Figure 5-5 et la Figure 5-6 présentent les variations de κ mesurées à différentes abscisses et comparées aux résultats de la simulation. Les tendances générales sont correctes, avec un maximum de l'énergie au niveau de la marche ($y = H$) qui s'aplatit avec la distance à la marche. L'épaisseur du pic d'énergie turbulente simulée est cependant nettement moins large qu'il ne l'est dans l'expérience.

A titre d'illustration, les variations de κ , ε et de la viscosité turbulente sont représentées sur la Figure 5-7.

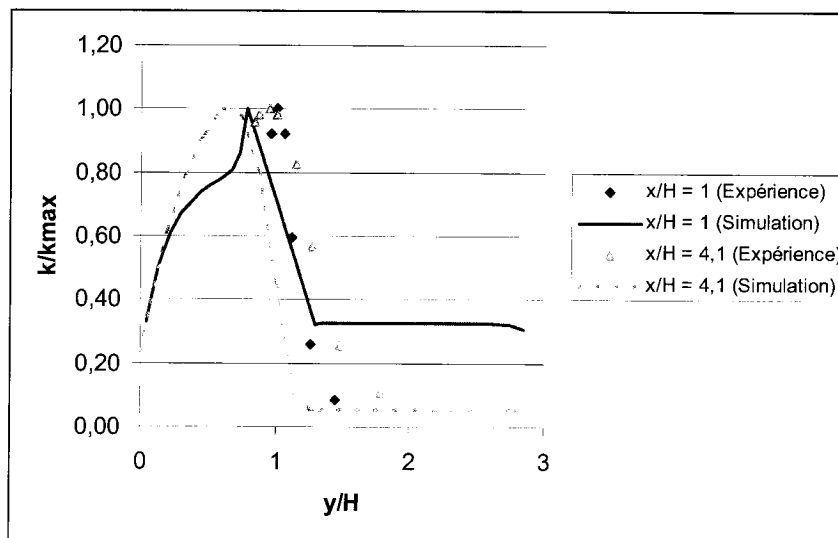


Figure 5-5 : profil de k en fonction de la hauteur dans la marche à $x/H = 1$ et $x/H = 4,1$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.

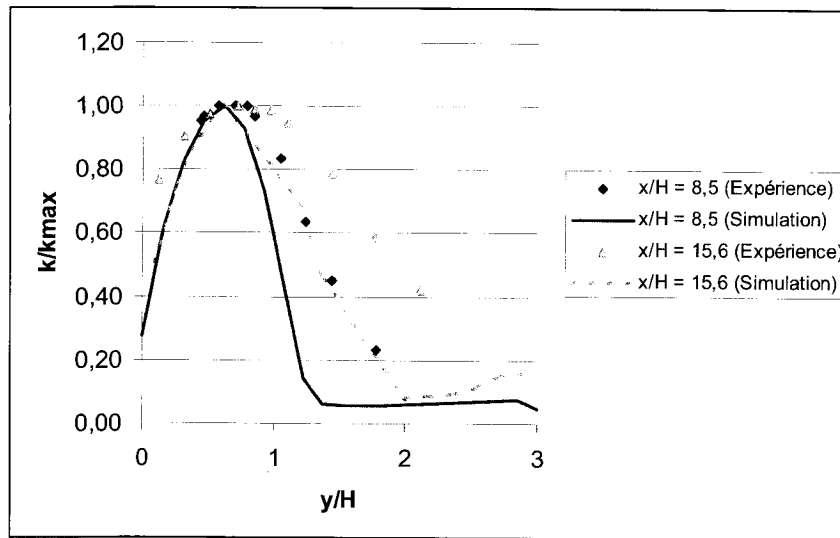


Figure 5-6 : profil de k en fonction de la hauteur dans la marche à $x/H = 8,5$ et $x/H = 15,6$. Comparaison entre l'expérience et la simulation.

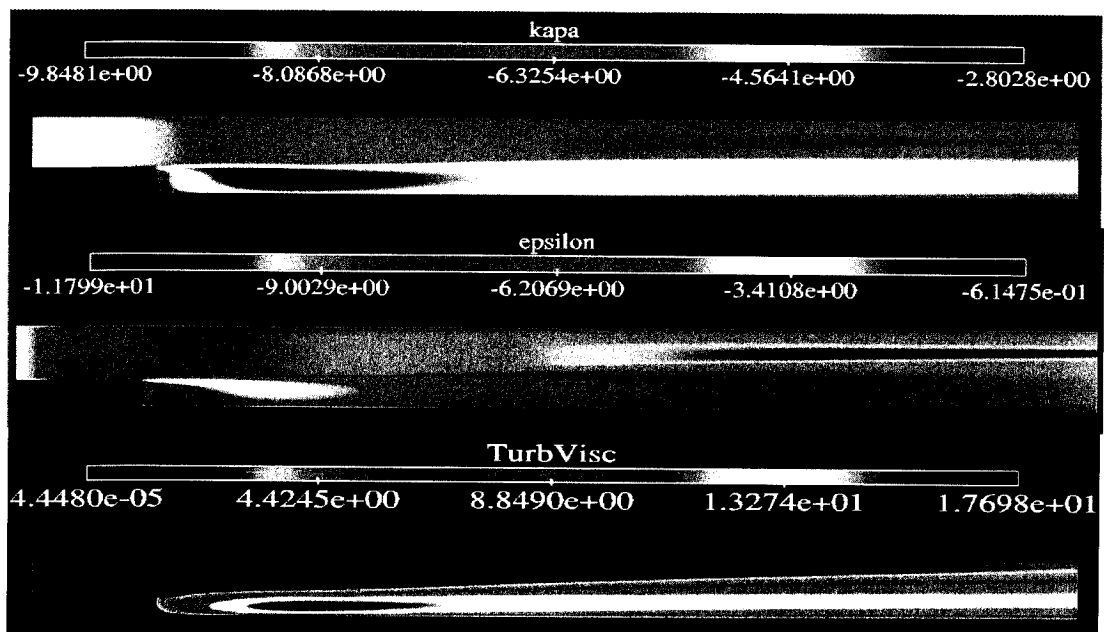


Figure 5-7 : énergie turbulente (κ), dissipation d'énergie (ε) et viscosité turbulente calculées pour le problème de la marche descendante de Kim.

L'accord entre les résultats expérimentaux et la simulation sur ce cas simple est jugé satisfaisant et le couplage avec un modèle d'évolution des gouttelettes est réalisé dans ce cas. La simulation des écoulements turbulents plus complexes, en particulier comportant des éléments en mouvement pose des difficultés supplémentaires qui sont décrites plus bas.

5.2.2 Simulation de l'évolution des distributions de taille de particules

Nous considérons maintenant le problème de l'évolution d'une population de gouttelettes dans un écoulement turbulent. Ces gouttelettes sont transportées par l'écoulement mais peuvent également se rompre comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents.

Dans une approche simple, destinée à poser les bases d'une simulation plus complète, nous avons considéré uniquement des émulsions dont la distribution de taille suit une loi log-normale. C'est une hypothèse naturelle si l'on considère uniquement des phénomènes de rupture binaire. Dans ce cas, la distribution de taille s'écrit

$$P(d) = \frac{1}{d\hat{\sigma}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2\hat{\sigma}^2}\right) \quad [5-19]$$

où \bar{d} est le diamètre moyen et $\hat{\sigma}$ la variance de la distribution. Ces deux paramètres décrivent complètement la distribution. Ils peuvent être remplacés par deux moments quelconques, le moment d'ordre γ de la distribution étant défini par

$$M_\gamma = \int_0^\infty \delta^\gamma P(\delta) d\delta \quad [5-20]$$

Suivant le formalisme développé par Vaessen [Vaessen, 1998], l'évolution de la population de gouttelettes peut être calculée en écrivant l'évolution spatio-temporelle des densités locales de dispersion S_γ , définies par :

$$S_\gamma = nM_\gamma \quad [5-21]$$

où n est la fraction volumique de phase dispersée.

S_γ est relié aux diamètres moyens par :

$$d_{pq} = \left(\frac{S_p}{S_q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad [5-22]$$

L'équation d'évolution de S_γ s'écrit :

$$\frac{\partial S_\gamma}{\partial t} + u \cdot \nabla S_\gamma = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\rho S_c} \right) \nabla S_\gamma + s_{br} \quad [5-23]$$

Les termes de gauche sont les termes de transport tandis que les termes de droite sont le terme de diffusion et de source respectivement.

Le ratio $\frac{\mu_t}{\rho S_c}$ est la diffusivité turbulente, le paramètre S_c est un nombre de Schmidt

turbulent. Nous le prenons (arbitrairement) égal à 1 [Yeung et al, 2002]

Le terme source s'écrit

$$s_{br} = \int_0^\infty K_{br}(d) \Delta S_\gamma(d) nP(d) dd \quad [5-24]$$

avec

$$K_{br}(d) = \alpha \varepsilon^{1/3} d^{-2/3} \exp \left(-\beta \frac{\sigma}{\rho \varepsilon^{2/3} d^{5/3}} \right) \quad [5-25]$$

Ce terme est le produit de la fréquence de rupture et de l'efficacité de rupture (Partie 2)

ΔS_γ est la variation de S_γ due à une rupture. Il s'écrit pour une rupture binaire :

$$\Delta S_\gamma = d^\gamma \left(2^{\frac{3-\gamma}{3}} - 1 \right) \quad [5-26]$$

Il faut noter que nous ne considérons pas de terme de coalescence, qu'il faudrait écrire de la même façon, mais qui ajouterait des paramètres supplémentaires.

Ici, α et β sont des paramètres à ajuster par comparaison aux expériences. Par défaut, et à des fins calculatoires, nous les prenons égaux à 1.

L'équation de transport est résolue pour S_2 et S_4 par la méthode des éléments finis pour le test de la marche, les champs de vitesse et de dissipation turbulente ε étant donnés par les résultats de la simulation présentée au paragraphe précédent.

De ces moments de la distribution, on calcule le diamètre moyen et la variance de la distribution. Il faut noter que les conditions aux limites suivantes sont appliquées :

- $d_{32} = 10^{-3}$ à l'entrée
- $d_{43} = 10^{-5}$ à l'entrée
- Flux nul pour les moments sur les autres frontières.

Les variations du diamètre moyen et de la variance dans l'écoulement sont présentées sur la Figure 5-8.

On remarque que des diamètres faibles sont générés à l'aplomb de la marche, c'est à dire au lieu du maximum de dissipation d'énergie. Ces diamètres faibles correspondent également aux lieux où la variance est la plus élevée. Ce résultat est bien cohérent avec la modélisation introduite puisqu'une diminution de la taille moyenne par rupture binaire entraîne nécessairement une augmentation de la largeur de la distribution.

Le diamètre moyen et la variance sont constants en sortie du canal. Plus exactement, les variations sont faibles. Ainsi, si on observe les diamètres d_{32} et d_{34} , on observe des variations en sortie de canal, des valeurs inférieures étant observées sur la partie inférieure (Figure 5-9)

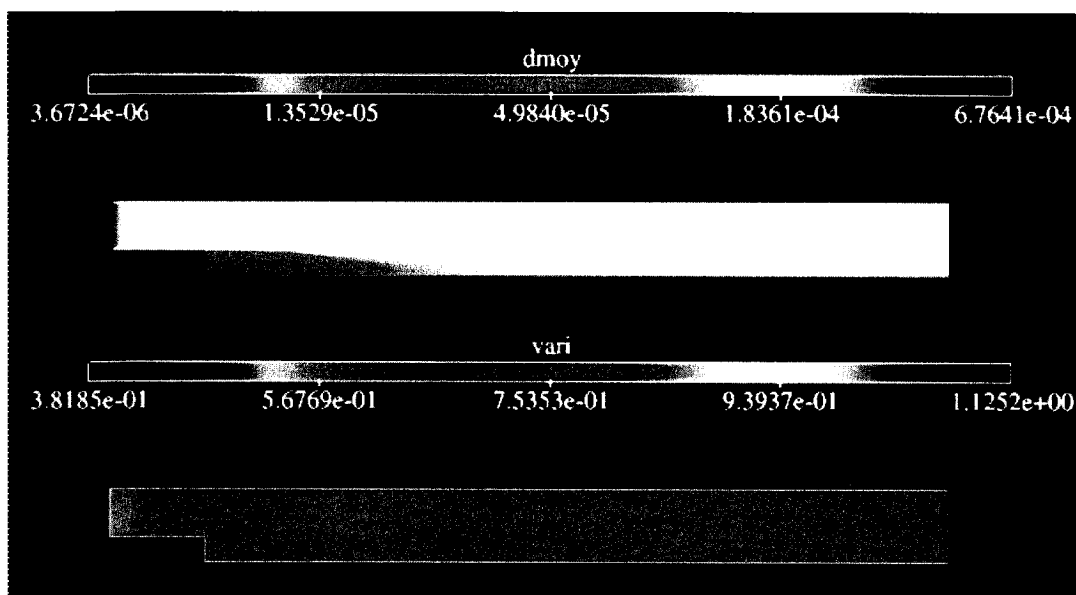


Figure 5-8 : évolution du diamètre moyen et de la variance de la distribution dans le cas de la marche

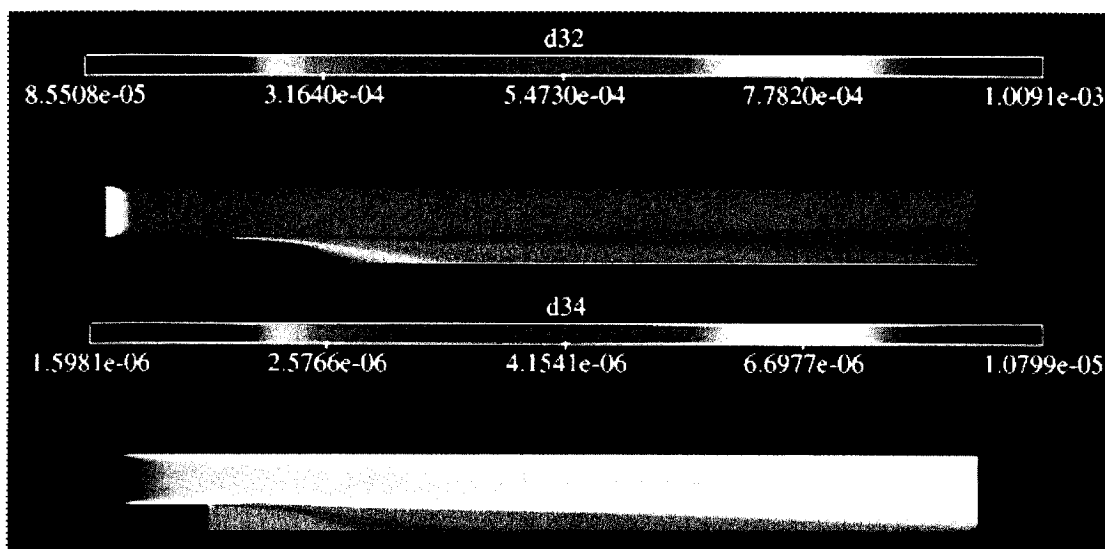


Figure 5-9 : évolution de d32 et d43 dans le cas de la marche

Ces résultats très partiels, puisqu'ils n'incluent pas de sensibilité aux paramètres numériques, ni de confrontation à l'expérience, montrent que le couplage de la

simulation d'un écoulement turbulent avec celle de l'évolution d'une distribution de taille de particule est réaliste, dans le cadre d'hypothèses simples. Néanmoins, la pratique industrielle est loin de cet idéal, et les données expérimentales disponibles pour valider notre simulation sont obtenues dans des géométries nettement plus complexes. Ceci engendre des difficultés numériques supplémentaires, que nous allons rapidement présenter dans le paragraphe suivant. Il est également nécessaire de prendre en compte le rôle prépondérant du comportement aux interfaces des surfactants, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents.

5.2.3 Difficultés et perspectives

5.2.3.1 Difficultés

Simulation d'objets en mouvements

Les outils de mise en émulsion présentés au chapitre 1, et en particulier les outils rotor-stator présentent des géométries complexes et en mouvement de rotation. La simulation numérique de l'écoulement dans ces géométries demande un effort de maillage considérable auquel s'ajoute le traitement toujours délicat du mouvement.

Il existe de nombreuses méthodes pour simuler un mouvement dans le cadre d'un calcul numérique. La plus simple est sans doute celle qui consiste à disposer d'un jeu de maillages correspondant à différents pas de temps, séparés par un intervalle suffisamment petit pour garantir la convergence. Cette méthode intensive est néanmoins très lourde et très peu flexible. Cette méthode est utilisée par Böhm pour simuler un ensemble rotor-stator jusqu'à un nombre de Reynolds de 1000 [Böhm et al, 1998].

Une deuxième méthode plus élégante est employée pour la simulation d'écoulements laminaires dans des géométries complexes par la méthode des éléments finis. Il s'agit de la méthode dite des éléments virtuels, qui consiste à imposer localement la vitesse du mobile en mouvement en des points de l'espace qui ne sont pas nécessairement des points du maillage. Le maillage de l'espace est donc unique et les équations de Navier-Stokes sont résolues dans tout l'espace. Le mouvement du mobile est traduit par le déplacement des points d'imposition de la vitesse, appelés points de contrôle [Bertrand et al, 1997]

Cette méthode est parfaitement applicable aux grandeurs scalaires. Elle ne semble pourtant pas applicable en l'état aux équations du modèle κ - ε , car elle ne permet pas d'imposer un gradient de vitesse à la paroi.

Une troisième méthode existe, qui consiste à utiliser des maillages glissants. La géométrie à mailler est décomposée en deux parties, maillées de manière autonome. Les

équations de Navier-Stokes sont résolues sur chaque partie indépendamment (et éventuellement parallèlement) en utilisant comme conditions aux limites à l'interface commune le champ de vitesse de la partie adjacente à l'itération précédente. Cette méthode, qui peut être appliquée aisément aux éléments finis peut servir à paralléliser le calcul pour des maillages très irréguliers, ou très volumineux [Glowinski et al, 1995]

L'introduction d'un mouvement relatif des deux repères devrait se traiter facilement par l'introduction d'une vitesse relative de déplacement. Malheureusement, les simulations réalisées dans ce sens n'ont pas été concluantes et un effort théorique est encore nécessaire.

Simulation de l'évolution des populations de particules

Les difficultés ne manquent pas non plus pour la simulation de l'évolution des populations de particules. Le principal obstacle est sans doute le manque de données expérimentales donnant **des évolutions** de distributions de particules dans des géométries même simples. Il faut remarquer que les modèles sont souvent complexes, introduisant de nombreux paramètres qu'il est difficile de caler sur les expériences.

Enfin, la physico-chimie des systèmes étudiés est souvent mal connue. Comme nous l'avons vu dans la partie 4, une information simple et très utile comme la tension interfaciale en fonction de la concentration est souvent difficile à mesurer proprement.

5.2.3.2 Perspectives

L'effort de recherche continue activement sur la simulation de la turbulence. Le problème est à la fois physique (ou mathématique) dans la représentation des phénomènes et numérique pour la mise au point de solveurs stables pour des problèmes de convection-diffusion à fort nombre de Reynolds. Il faut noter que des modèles performants existent déjà, qui sont employés quotidiennement dans le domaine aéronautique. Un effort est sans doute à faire dans l'industrie chimique, plus spécifiquement dans le secteur de l'agitation mélange, d'autant que des méthodes

expérimentales telles que la PIV sont disponibles pour la validation des résultats numériques.

Du point de vue physico-chimique, l'effort est encore à faire porter sur la caractérisation des phénomènes transitoires (transport des surfactants aux interfaces, adsorptions, phénomènes du type Marangoni), et sur leur modélisation. Il est encore plus nécessaire de pouvoir valider les calculs numériques par une confrontation à des mesures de distribution spatiale de taille de gouttes dans les écoulements turbulents.

Ces différents éléments permettant d'aller vers une modélisation de la mise en émulsion sont autant d'axes de recherche potentiels. Ils sont identifiés et représentés dans leurs interactions sur la Figure 5-10.

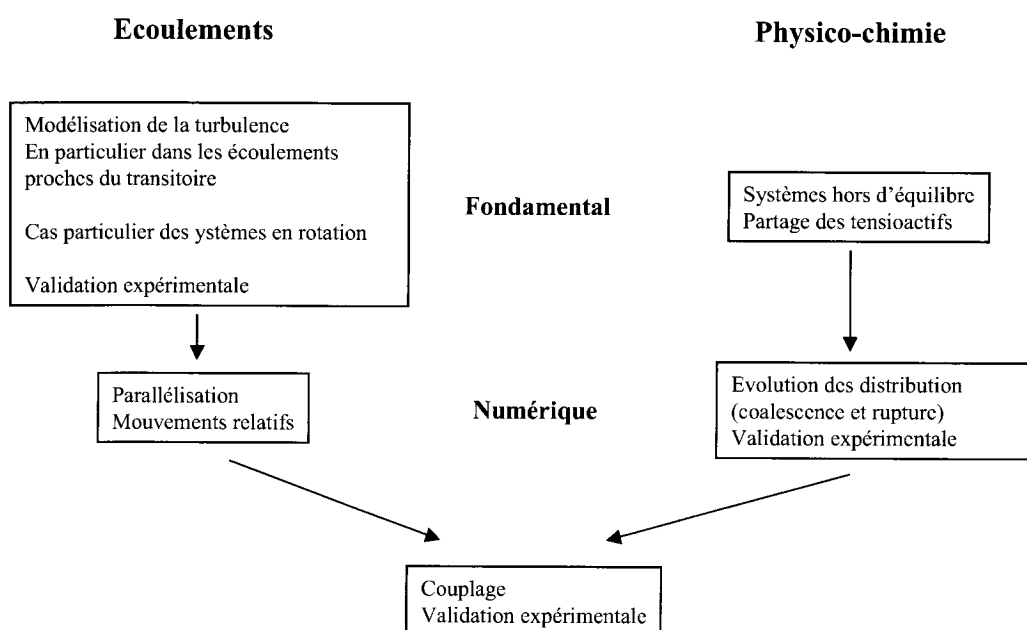


Figure 5-10: domaines de recherche possible et leurs interactions pour la simulation numérique de l'émulsification

Les phénomènes cinétiques lors de la mise en émulsion sont abordés dans le paragraphe suivant sous l'angle de la modélisation du partage des tensioactifs entre les phases.

5.3 Partage des tensioactifs entre l'huile, l'eau et l'interface.

5.3.1 Partage du tensioactif

Expérimentalement, on fabrique des émulsions eau dans l'huile à différentes fractions volumiques d'eau, en gardant la concentration en tensioactifs par rapport à l'eau constante. Lorsque l'on mesure la taille des gouttes en fonction de la fraction volumique d'eau, on obtient des courbes du type « bateau », c'est-à-dire présentant un diamètre décroissant avec la fraction volumique d'eau jusqu'à 40% environ, puis des diamètres variant peu avec la fraction d'eau jusqu'à 70% d'eau environ, et enfin des diamètres augmentant rapidement avec la fraction d'eau à haute en phase dispersée. Une telle courbe est représentée Figure 5-11.

De plus, les valeurs de diamètres obtenues sont peu sensibles à l'outil de mise en émulsion (Ultra-Turrax, agitateur mécanique, agitateur magnétique). Ceci semble indiquer que la taille des gouttes est essentiellement gouvernée par la physico-chimie du système.

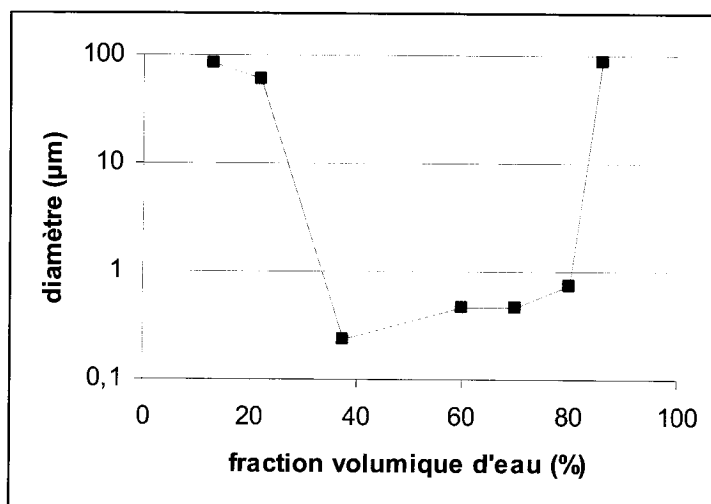


Figure 5-11 : diamètre en fonction de la teneur en eau, à teneur de tensioactifs par rapport à l'eau constant.

Nous introduisons une modélisation simple de ce système dans laquelle le tensioactif est réparti entre l'eau, l'huile et l'interface. L'interface est considérée recouverte entièrement d'une monocouche de tensioactif. La taille de l'émulsion, supposée monodisperse, est donc imposée par le partage de l'agent de surface entre les trois phases.

L'émulsion étant supposée monodisperse, ce modèle ne s'applique que pour des fractions volumiques inférieures à la compaction maximale de sphères, c'est-à-dire 74%. Nous ne cherchons pas à expliquer la remontée de la taille observée à haute teneur en eau, probablement liée à la rupture des films interfaciaux devenus très minces dans l'émulsion dense formée.

5.3.1.1 Notations

Les phases et leurs compositions sont caractérisées par les grandeurs suivantes :

V_H :	volume d'huile	(L)
V_E :	volume d'eau	(L)
V_T :	volume total	(L)
ϕ :	fraction volumique d'eau	
Σ :	quantité d'interface	(m ²)
d :	diamètre des gouttes	(m)
n_H :	nombre de moles de tensioactif dans l'huile	(mol)
n_E :	nombre de moles de tensioactif dans l'huile	(mol)
n_Σ :	nombre de moles de tensioactif à l'interface	(mol)
n_0 :	nombre total de moles de tensioactif	(mol)

5.3.1.2 Coefficients de partage

Nous avons donc un système à trois constituants (eau, huile, tensioactif) et trois phases (eau, huile et interface). La règle des phases nous indique que dans ce cas la composition

de chaque phase est fixée à pression et température donnée. Néanmoins, le volume de chaque phase ne l'est pas. En l'occurrence, dans notre système, c'est la quantité d'interface, et donc le diamètre des gouttes, qui s'ajuste.

Pour déterminer cette quantité d'interface, nous allons introduire des coefficients de partage entre l'interface et les deux autres phases.

Pour ce faire, il suffit d'écrire l'égalité du potentiel chimique du tensioactif dans les trois phases. Le potentiel chimique dans l'eau s'écrit :

$$\mu_E = \mu_E^0 + RT \ln f_E \frac{n_E}{V_E} \quad [5-27]$$

où μ_E^0 est le potentiel de référence dans l'eau et f_E est un coefficient d'activité. De même, le potentiel chimique dans l'huile s'écrit :

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln f_H \frac{n_H}{V_H} \quad [5-28]$$

où μ_H^0 est le potentiel standard dans l'huile et f_H un coefficient d'activité du tensioactif dans l'huile. Enfin, le potentiel dans la pseudo-phase qu'est l'interface s'écrit :

$$\mu_\Sigma = \mu_\Sigma^0 + RT \ln f_\Sigma \frac{n_\Sigma}{\Sigma} \quad [5-29]$$

où μ_Σ^0 est le potentiel standard à l'interface et f_Σ est un coefficient d'activité à l'interface.

Le potentiel chimique est le même dans les trois phases, l'interface étant traitée comme une pseudo-phase en équilibre avec les deux autres.

On a alors :

$$\mu_E = \mu_\Sigma \quad [5-30]$$

et

$$\mu_H = \mu_\Sigma \quad [5-31]$$

Ces deux égalités permettent de définir deux coefficients de partage K_E et K_H , coefficients de partage entre l'interface et l'eau et l'interface et l'huile respectivement, dont les expressions sont :

$$K_E = \frac{\frac{n_E}{V_E}}{\frac{n_\Sigma}{\Sigma}} = \frac{f_\Sigma}{f_E} \exp \left[\frac{\mu_\Sigma^0 - \mu_E^0}{RT} \right] \quad [5-32]$$

et

$$K_H = \frac{\frac{n_H}{V_H}}{\frac{n_\Sigma}{\Sigma}} = \frac{f_\Sigma}{f_E} \exp \left[\frac{\mu_\Sigma^0 - \mu_H^0}{RT} \right] \quad [5-33]$$

Nous faisons l'hypothèse que les coefficients d'activité sont constants, en particulier avec les concentrations en tensioactif dans les trois phases. Il en résulte que les deux coefficients de partage sont fixés à température et pression constantes, pour un système eau/huile/tensioactif donné.

Par hypothèse, l'interface est uniformément recouverte de tensioactif. Le rapport $\frac{\Sigma}{n_\Sigma}$ est donc constant et représente l'aire occupée par une mole de surfactant. Nous la notons a_Σ .

5.3.1.3 Mise en équations

Nous cherchons à décrire des expériences dans lesquelles la quantité de tensioactif par rapport à l'eau est fixée. Nous introduisons ce rapport sous la forme :

$$\frac{n_0}{V_{eau}} = \alpha \quad [5-34]$$

Par ailleurs, nous ne considérons que des émulsions monodisperses, ce qui lie la fraction volumique de phase dispersée et la surface déployée par :

$$\Sigma = \frac{6\phi V_T}{d} \quad [5-35]$$

La conservation de la quantité totale de tensioactif s'écrit

$$n_0 = n_E + n_H + n_\Sigma \quad [5-36]$$

qui, compte tenu de l'expression des coefficients de partage et de la surface molaire s'écrit également :

$$n_0 = \frac{K_E V_E}{a_\Sigma} + \frac{K_H V_H}{a_\Sigma} + \frac{\Sigma}{a_\Sigma} \quad [5-37]$$

En introduisant la définition de α , on obtient :

$$\Sigma = \alpha a_\Sigma V_E - K_H V_H - K_E V_E \quad [5-38]$$

Cette expression montre bien que, pour une composition donnée par V_E , V_H et α , l'aire interfaciale s'ajuste. Traduite en termes de diamètres, elle s'écrit

$$d = \frac{6\phi V_T}{\alpha a_\Sigma V_E - [K_H V_H + K_E V_E]} \quad [5-39]$$

qui peut s'écrire

$$d = \frac{6\phi}{\phi[\alpha a_\Sigma + K_H - K_E] - K_H} \quad [5-40]$$

5.3.1.4 Discussion

Variations de d

D'après l'équation [5-40], le diamètre des gouttes diverge pour une valeur critique de la fraction volumique d'eau qui vaut :

$$\phi_c = \frac{K_H}{\alpha a_\Sigma - K_E + K_H} \quad [5-41]$$

Dans la pratique, les coefficients de partage des tensioactifs nonioniques considérés ici sont très en faveur de l'huile, si bien que K_H est très supérieur à K_E . La fraction volumique critique sera donc le plus souvent inférieure à 1 et positive.

La dérivée du diamètre par rapport à la fraction volumique s'écrit

$$\frac{\partial d}{\partial \phi} = \frac{-6\phi(\alpha a_\Sigma - K_E + K_H)}{(\phi[\alpha a_\Sigma + K_H - K_E] - K_H)^2} \quad [5-42]$$

qui est donc habituellement négative pour les systèmes envisagés.

Ainsi, pour des fractions volumique d'eau supérieures à ϕ_c , le diamètre diminue lorsque la fraction volumique augmente, en tendant vers une limite lorsque la fraction d'eau tend vers 1 qui s'écrit :

$$d_{\phi \rightarrow 1} = \frac{6}{\alpha a_\Sigma - K_E} \approx \frac{6}{\alpha a_\Sigma} \quad [5-43]$$

Ce diamètre limite est donc d'autant plus petit que la quantité de tensioactif par rapport à l'eau α est grande ou que l'aire molaire du tensioactif a_Σ est grande. Les variations sont les mêmes pour la fraction volumique critique.

En résumé, et comme illustré sur la Figure 5-12, le diamètre obtenu à fraction volumique donnée est d'autant plus petit que la concentration de tensioactif par rapport à l'eau est grande ou que la couverture de l'interface par le tensioactif est efficace.

Il faut remarque sur la figure 45 que la valeur limite du diamètre est rapidement atteinte lorsque la fraction volumique augmente.

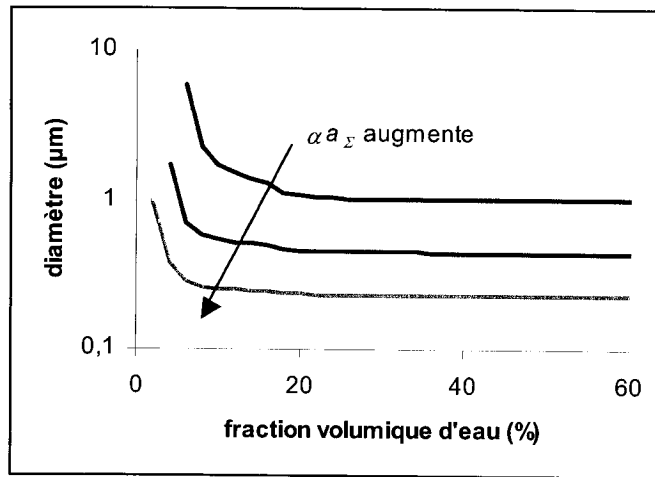


Figure 5-12 : variations du diamètre avec la fraction volumique d'eau et les paramètres caractérisant le tensioactif (α et a_Σ)

Enfin, il apparaît dans l'équation [5-40] qu'augmenter le partage en faveur de l'huile ou de l'eau produit des gouttes plus grosses à fraction volumique donnée, ce qui est attendu dans le cadre de notre description, puisque cela revient à augmenter la quantité de tensioactif dans l'une des deux phases eau ou huile seulement, et donc à diminuer le nombre de molécules disponibles pour l'interface.

Cas à concentration totale en tensioactif constante

On peut traiter de la même façon le cas dans lequel la concentration en tensioactif par rapport au total est fixée. Dans ce cas, il faut remplacer le rapport α par :

$$\alpha' = \frac{n_0}{V_T} \quad [5-44]$$

Les autres équations sont inchangées, et on obtient :

$$d = \frac{6\phi}{(\phi - \phi'_c)(K_H - K_E)} \quad [5-45]$$

avec

$$\phi'_c = \frac{K_H - \alpha' a_\Sigma}{K_H - K_E} \approx 1 - \frac{\alpha' a_\Sigma}{K_H} \quad [5-46]$$

Dans ce cas, le diamètre tend vers

$$d_{\phi \rightarrow 1} = \frac{6}{(1 - \phi'_c)(K_H - K_E)} \approx \frac{6}{(1 - \phi'_c)K_H} \quad [5-47]$$

Enfin, la dérivée du diamètre par rapport à la fraction volumique en eau est du signe inverse de celui de ϕ'_c . Nous avons donc deux possibilités :

- ϕ'_c est négative. Dans ce cas, le diamètre croît sur toute la gamme de fraction volumique.
- ϕ'_c est positive. Dans ce cas, le diamètre est défini pour des fractions volumiques supérieures à ϕ'_c , et décroît dans ce domaine.

A titre d'illustration, nous allons évaluer les ordres de grandeurs des différents paramètres avant de confronter la modélisation aux expériences.

Ordres de grandeurs

Dans la fabrication industrielle de l'Aquazole, les diamètres obtenus sont de l'ordre du micromètre pour des fractions volumique de 10% en eau et des teneurs en tensioactif de l'ordre de 2% en masse, pour une masse moléculaire typique de 500 g/mol. Une aire moléculaire interfaciale raisonnable par molécule est de l'ordre de 1 nm².

Avec ces ordres de grandeurs, on peut calculer pour 1 m³ de produit :

- la surface déployée $\Sigma = 0,6 \cdot 10^6 \text{ m}^2$
- le nombre de molécules à l'interface $n_\Sigma = 6 \cdot 10^{23}$
- le nombre de molécules dans l'huile n_H (en considérant $n_E = 0$) = $2,34 \cdot 10^{21}$
- le coefficient de partage avec l'huile $K_H = 2,6 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

- les fractions volumiques critiques $\phi_c = 0,0978$ et $\phi'_c = 0,077$
- les diamètres limites $d_{\phi \rightarrow 1} = 0,028 \text{ } \mu\text{m}$ et $d'_{\phi \rightarrow 1} = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$

Dans ce cas, le diamètre diminue lorsque la fraction volumique augmente, même à concentration totale en tensioactif constante. Néanmoins le diamètre minimum atteint est très inférieur en travaillant à concentration de tensioactif constante par rapport à l'eau.

5.3.2 Application et comparaison aux expériences

Ce modèle est appliqué aux expériences décrites dans le chapitre précédent, et qui sont réalisées à concentration de tensioactif constante par rapport à l'eau.

5.3.2.1 Formulation 1

Pour cette formulation nous disposons d'un jeu d'expériences réalisées à fraction volumique en eau constante et concentration en tensioactif variable et plusieurs jeux d'expériences à concentration en tensioactif constante par rapport à l'eau mais à fraction volumique d'eau variable, pour différentes concentrations en tensioactif.

La Figure 5-13 et la Figure 5-14 montrent un calage obtenu pour ces différentes expériences, avec des paramètres constants :

- $a_\Sigma = 10^5 \text{ m}^2/\text{g}$
- $K_H = 4 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$
- $K_E = 0 \text{ m}^{-1}$

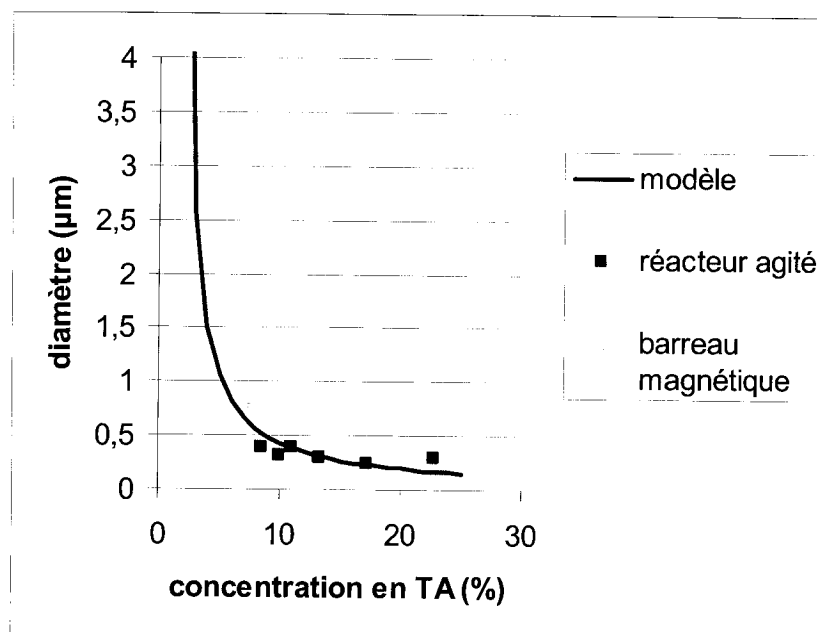


Figure 5-13 : calage des expériences à fraction volumique ($\phi = 60\%$) constante par le modèle de partage

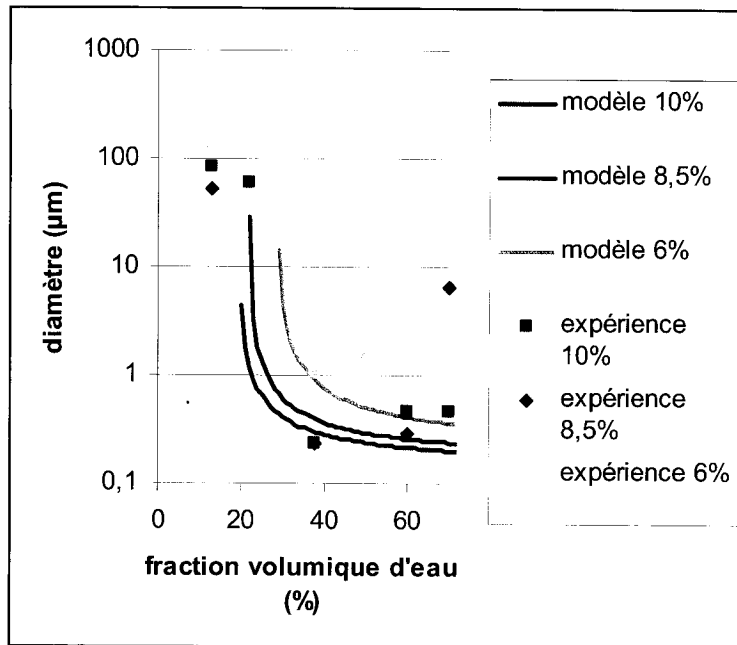


Figure 5-14 : calage des expériences à concentration en tensioactif constante par rapport à l'eau constante.

La Figure 5-13 représente la variation du diamètre en fonction de la concentration en tensioactif (déjà discutée plus haut) à 60% de teneur en eau. Le calage des données par le modèle est bon pour la partie de la courbe obtenue avec l'agitateur mécanique. Le modèle sous-estime néanmoins les diamètres dans la partie de la courbe obtenue avec le simple agitateur magnétique, ce qui pourrait refléter un manque d'apport d'énergie par cette méthode.

Les mêmes paramètres sont utilisés pour caler les expériences obtenues à concentration de tensioactif constant par rapport à l'eau. On remarque que la divergence prédite par le modèle semble correspondre à des diamètres mesurés importants (de l'ordre de 100 µm). Numériquement et expérimentalement, la taille des gouttes baisse ensuite rapidement pour rester relativement constante sur la plage 30% - 60% en eau. A 70% en eau et au-delà, on note la remontée du diamètre que le modèle ne peut pas représenter.

Le calage est globalement acceptable, mais il faut remarquer que les ordres de grandeur ne sont pas respectés. Les paramètres a_{Σ} et K_H utilisés pour caler les courbes expérimentales sont environ 100 fois plus grands que les ordres de grandeurs estimés plus haut.

Ceci pourrait s'expliquer en partie en remarquant que le tensioactif ne forme probablement pas une mono-couche uniforme à la surface des gouttes mais qu'il existe une fraction de la surface non couverte. Ainsi, la surface moléculaire effective est certainement plus grande que l'aire occupée par la molécule de tensioactif elle-même.

Il faut remarquer que les émulsions produites avec cette formulation et contenant 60% d'eau présentent de très petits diamètres, inférieurs au micromètre. Pourtant, ces émulsions ne sont pas diluables par de l'huile. Ainsi, une émulsion fabriquée à 60% d'eau ne garde pas son diamètre lorsque la fraction volumique d'eau est ramenée à 10%. On déstabilise alors l'émulsion, qui se sépare immédiatement en deux phases. Ce comportement est attendu au regard de notre modélisation, la taille des gouttes n'étant fonction que du partage entre les phases.

5.3.2.2 Formulation 2

L'impossibilité de diluer les émulsions obtenues avec la première formulation est un problème important industriellement, puisqu'il faut envisager la possibilité pour l'utilisateur de diluer l'émulsion dans de grandes quantités d'huiles sans rupture de l'émulsion. Elle interdit également la possibilité de fabriquer des émulsions concentrées, et donc fines, pour les diluer par la suite, en augmentant ainsi la productivité de la ligne de fabrication.

Une deuxième série d'expériences est donc menée avec une formulation légèrement différente de la première, correspondant à l'évolution du produit commercial. Cette

formulation donne dans la pratique industrielle une meilleure stabilité au produit et une tenue à la dilution améliorée.

Ces expériences sont menées dans les mêmes conditions que les précédentes. La concentration en tensioactif par rapport à l'eau est maintenue constante, et on fait varier la fraction volumique en eau.

Deux types d'agitations sont utilisés : le réacteur agité et l'Ultra-Turrax. Dans chaque cas, on ajoute lentement l'eau à l'huile contenant l'ensemble du tensioactif, en maintenant l'agitation. A la fin de l'introduction de l'eau, on laisse l'agitation en marche, 15 minutes pour l'Ultra-Turrax et 30 minutes pour le réacteur agité. Ce temps d'agitation passé, le diamètre des particules est mesuré par granulométrie laser. Les résultats sont représentés sur la Figure 5-15 pour l'Ultra-Turrax et sur la Figure 5-16 pour le réacteur agité.

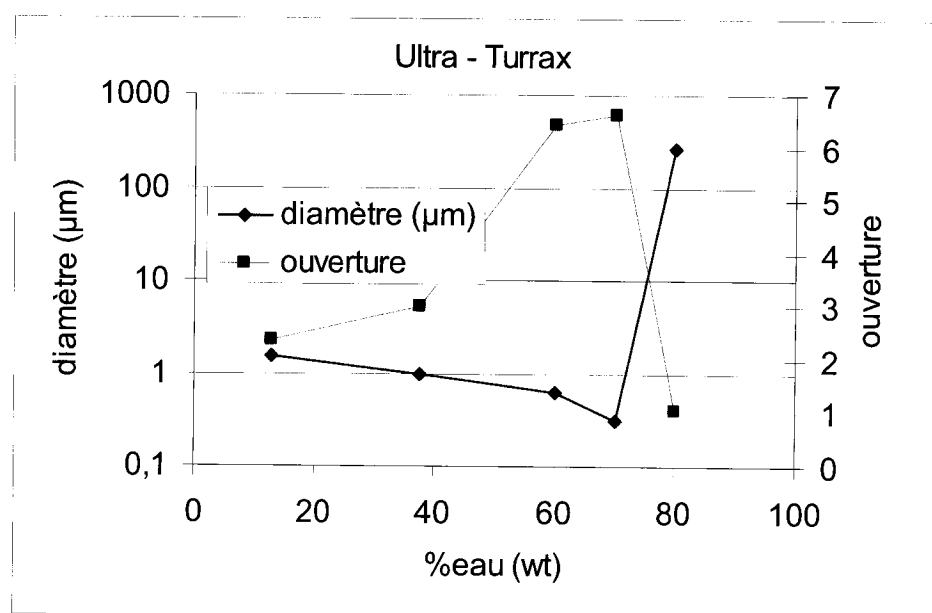


Figure 5-15 : diamètres obtenus avec la formulation 2 en utilisant l'Ultra-Turrax. Concentration en TA = 6% (par rapport à l'eau)

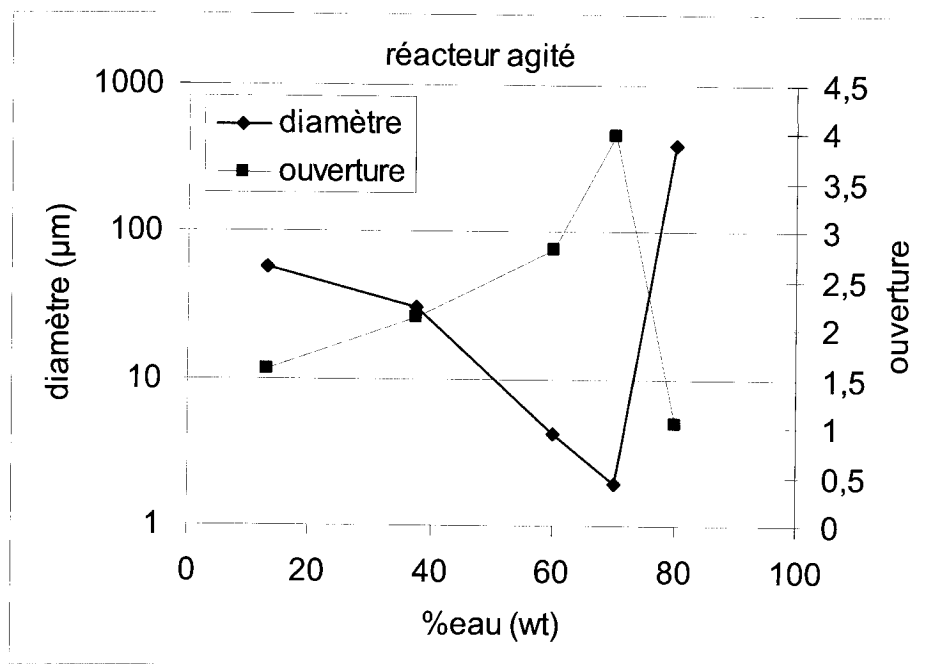


Figure 5-16 diamètres obtenus avec la formulation 2 en utilisant le réacteur agité. Concentration en TA = 6% (par rapport à l'eau)

Les courbes conservent une forme « en bateau », avec des diamètres nettement plus grands à hautes fractions volumiques, où l'on forme un gel stable. Cependant, la taille des gouttes n'augmente pas nettement à basse fraction volumique. Ainsi, pour l'émulsion produite avec l'Ultra-Turrax, les diamètres restent aux alentours de 1 µm sur toute la gamme de fraction volumique. Comme précédemment, l'ouverture de la distribution est maximale à haute fraction volumique.

De manière plus surprenante, et contrairement aux résultats obtenus avec la première formulation, la taille moyenne des gouttes dépend de manière notable de l'agitation employée, en étant plus petite sous forte agitation.

Enfin, de manière remarquable, cette formulation permet la dilution des émulsions. En effet, comme le montre la Figure 5-17, les émulsions formées à 60% de phase dispersée conservent leur taille lorsque la fraction d'eau est ramenée à 10% par ajout d'huile.

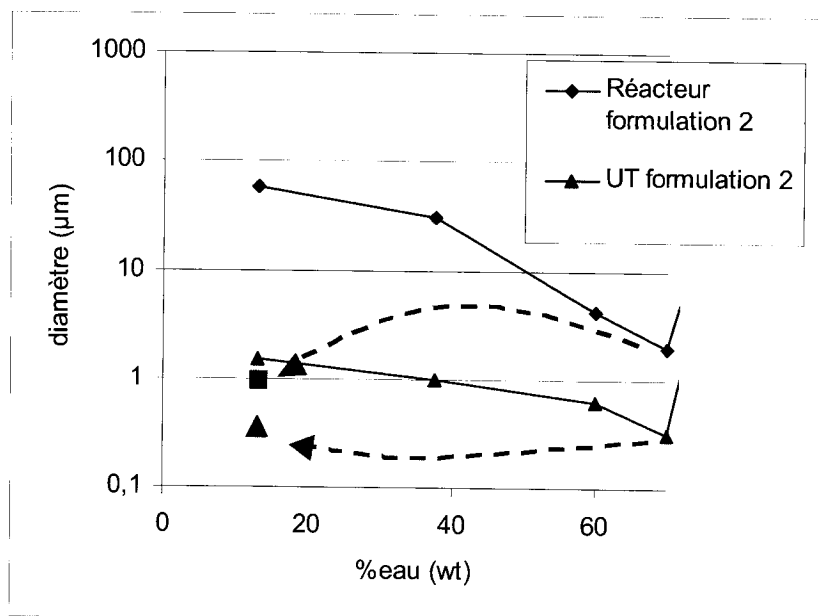


Figure 5-17 : Effet de la dilution des émulsions formées à 60% de phase dispersée avec la formulation 2.

5.3.3 Discussion : cinétique de partage

L'ensemble de ces résultats peut être interprété par référence au modèle exposé précédemment, en considérant que dans cette formulation est introduit un tensioactif se partageant très favorablement en faveur de l'interface, c'est à dire pour lequel K_H est nul.

Dans ce cas en effet, le tensioactif est entièrement utilisé pour former de l'interface. La concentration en tensioactif augmentant de la même manière que la quantité d'eau à mettre en émulsion, le diamètre stabilisé est constant. Ceci rejoint l'observation faite sous forte agitation, dans une situation où la formation d'interface n'est pas limitée par l'agitation.

Cette hypothèse explique également le caractère diluable des émulsions formées. Si le tensioactif ne se partage pas entre l'interface et l'huile mais reste entièrement à

l'interface, l'augmentation du volume d'huile ne change pas la quantité de surface stabilisée.

On peut également remarquer que les gouttes formées avec cette formulation 2 sont plus grosses que celles obtenues avec la formulation 1. Ceci pourrait s'expliquer soit par une aire interfaciale moléculaire plus faible des tensioactifs, soit par une concentration effective en tensioactif plus faible. La deuxième explication semble plus réaliste : il est possible que la stabilisation de l'interface soit le fait d'un seul des tensioactifs du mélange utilisé, et que les autres n'est pas un rôle important dans la stabilité à long terme. Dans ce cas, la concentration à considérée est inférieure à la concentration initiale.

Sous faible agitation, comme dans le cas du réacteur agité, il faut tenir compte de la cinétique d'adsorption du tensioactif à l'interface mais aussi du temps de réarrangement de la molécule après adsorption. Il est possible que pour cette deuxième formulation ces temps soit relativement longs devant les temps caractéristiques de coalescence. Le tensioactif ne peut alors stabiliser correctement l'interface, et le diamètre final dépend de l'agitation.

Il en dépendra pourtant d'autant moins que la fraction d'eau est importante, lorsque la fraction d'eau augmente, la concentration en tensioactif, initialement dans l'huile, augmente également. Ceci est favorable à une adsorption plus rapide, et donc à une stabilisation de gouttes plus fines. Cette observation est vérifiée expérimentalement.

Enfin, le partage total en faveur de l'interface justifie également que des émulsions formées sous faible agitation soient elles aussi diluables. En effet, même si le diamètre stabilisé n'est pas le diamètre le plus petit qu'il est possible d'atteindre compte tenu de la quantité de tensioactif disponible, l'interface créée est stable à la dilution. La fraction de tensioactif restant dans l'huile est simplement perdue.

5.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons donné une approche de la simulation numérique de l'évolution d'une distribution de particules dans un écoulement turbulent, ainsi qu'un exemple de modélisation du partage des tensioactifs entre les phases. Chacun de ces deux éléments participe à la modélisation globale de la mise en émulsion, même si un effort important reste à faire pour pouvoir un jour optimiser les procédés d'émulsification à partir de la seule CFD.

L'approche pragmatique la plus raisonnable reste celle développée dans la première partie, qui consiste en la recherche de corrélations entre les caractéristiques turbulentes possibles de l'écoulement et les tailles obtenues, tout en veillant à ce que les temps caractéristiques associés aux tensioactifs soient pris en compte. On s'affranchit ainsi d'une détermination des caractéristiques fines de l'écoulement, le plus souvent hors d'atteinte et qui sont moyennées.

Chapitre 6 : Discussion générale

La production industrielle d'émulsions, particulièrement en ligne, reste majoritairement réalisée en régime turbulent. La première partie de ce travail donne une approche possible du design de procédé de mise en émulsion, basée sur une évaluation géométrique des outils rotor-stator. On montre qu'il est possible de comparer différents outils sous réserve de connaître les tailles et vitesses caractéristiques. L'accent est également mis sur la prise en compte des temps de résidence dans les outils de mise en émulsion. La prise en compte de ces temps est souvent une contrainte importante pour les procédés industriels pour lesquels le débit nominal doit être maximisé. On peut alors ajouter des boucles de recirculation comme nous l'avons fait dans ce travail.

Cette approche, relativement originale, combine donc un aspect mécanique et un aspect physico-chimique, approche duale que l'on retrouve dans les tentatives de simulations numériques. Ces travaux de simulation numérique peuvent être considérés comme un approfondissement de chacun des deux volets de ce travail. D'une part, on raffine la description de l'écoulement dans lequel l'émulsion est créée, d'autre part, on peut introduire un couplage entre l'écoulement et la physicochimie par l'intermédiaire des équations de transport des moments des distributions. L'utilisation de ces moments de distribution est une des particularités des simulations proposées, qui permet de limiter le nombre d'équations à traiter. L'approche reste générale, puisqu'on pourrait choisir d'augmenter le nombre de grandeurs décrivant la distribution de taille, sans imposer que cette dernière soit nécessairement log-normale. On pourrait utiliser dans ce cas le formalisme des chaînes de Markov pour gérer l'évolution des populations dans les classes de tailles. L'insertion dans le code numérique par éléments finis serait néanmoins plus délicate.

La grandeur centrale, qui contrôle l'ensemble des phénomènes, reste la dissipation locale d'énergie. La simulation numérique permet de la calculer (ou plutôt de l'estimer) localement et d'appliquer des lois d'évolution des distributions de tailles, qui doivent néanmoins être développées indépendamment. Il est donc pertinent d'étudier également des régimes d'écoulement simples et contrôlés, ce qui permet de ne s'intéresser qu'au rôle propre des tensioactifs par exemple. Les expériences menées aux différentes échelles sur les systèmes industriels ne peuvent servir en l'état au calage des paramètres à utiliser dans les simulations numériques. Les systèmes mécaniques et physicochimiques utilisés sont bien trop complexes et les conditions aux limites difficilement maîtrisées. Ainsi, on ne connaît, dans le meilleur des cas, qu'une taille moyenne d'émulsion en sortie de ces systèmes, en régime stationnaire. Il serait souhaitable, par exemple, de développer des systèmes d'écoulement simples (marche, coude, expansions brusques) et suffisamment instrumentés pour mesurer localement des champs de vitesse et des distributions de tailles. Ceci permettrait de valider dans un premier temps les codes de calculs utilisés pour le calcul des écoulements turbulents. Il faut néanmoins noter que l'on attend de ces derniers qu'une description moyenne, même si elle est locale, de la dissipation d'énergie, et qu'ils sont en général suffisants pour cela.

S'il est nécessaire de valider plus avant la simulation numérique, il est également possible d'améliorer la description de l'action des tensioactifs dans des écoulements simples, par exemple laminaires. La capacité des tensioactifs à générer des tensions interfaciales très basses est exploitée dans ce travail et permet de produire des émulsions fines et stables en régime laminaire, en particulier à forte concentration en eau. Ceci est sans doute possible de part le fort partage des tensioactifs envers l'interface. Ce partage, modélisé par une simple approche thermodynamique, permet d'expliquer le comportement de différentes émulsions envers la dilution. On peut donc utiliser les méthodes de fabrication d'émulsions en régime laminaire mises au point dans ce travail pour comparer les propriétés de partage de familles de tensioactifs. La description

utilisée dans la modélisation de partage est extrêmement simple, et il serait souhaitable d'accumuler des résultats comparables sur d'autres familles de tensioactifs pour la conforter, mais elle est sans doute incorporable à la modélisation numérique envisagée dans ce travail.

Dans le cadre du développement d'un nouveau procédé de mise en émulsion, nous proposons donc une démarche en trois étapes :

- étude du « régime physico-chimique » : il s'agit de caractériser le ou les tensioactifs utilisés, dans des géométries de mélange simple, par le tracé de la taille moyenne mesurée en fonction de la fraction de phase dispersée, à teneur en tensioactifs constante. Ces courbes permettent de déterminer un régime de fabrication préféré, mais aussi de tester le partage des tensioactifs vers l'interface. Si celui-ci est important et rapide, on pourra envisager un procédé en régime turbulent, avec des débits importants.
- Étude du régime « hydrodynamique » : au laboratoire, dans le régime choisi précédemment, on réalise en discontinu des expériences en augmentant petit à petit la vitesse d'agitation et le temps d'agitation. On mesure la taille moyenne des émulsions. Cette cartographie permet de déterminer la loi d'évolution du diamètre en fonction de l'énergie dissipée, et ainsi de préparer le dimensionnement du procédé continu.
- A partir des résultats de l'étape précédente, on évalue l'énergie dissipée nécessaire, ce qui permet d'évaluer un entrefer et une vitesse de rotation pour un outil rotor-stator en ligne. Éventuellement, on peut donner un nombre de recirculations.

Chapitre 7 Conclusion générale et recommandations

La possibilité de modéliser ces procédés d'émulsification complexes reste assez théorique. La voie proposée ici consiste à calculer d'une part les écoulements dans les outils et d'autre part l'évolution des populations de gouttes, avant de coupler ces deux aspects par une équation de transport. Des efforts sont encore nécessaires pour finaliser les deux aspects, tout du moins dans le code numérique utilisé. Il faudra également prendre en compte le partage des tensioactifs entre les phases, particulièrement à haute concentration. Une voie est proposée, qui pourra être suivie si l'intérêt industriel s'en fait sentir.

Ce travail permet également une meilleure compréhension de plusieurs procédés industriels pétroliers et pétrochimiques. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer la formation d'émulsions dans les installations de production pétrolières et en raffinerie. Dans ces procédés, de l'eau et du pétrole brut passent au travers d'un ensemble de vannes qui génèrent des pertes de charge et donc une dissipation d'énergie. Dans certain cas, des tensioactifs naturels sont présents dans le système et stabilisent les émulsions. Suivant leur concentration, leur partage entre les phases, le temps de résidence dans les zones de dissipation d'énergie et l'énergie dissipée elle-même, des émulsions plus ou moins stables sont formées. On retrouve donc ici des concepts utilisés dans ce travail, qui peuvent être utilisés pour optimiser, par exemple la séparation du brut et de l'eau en réduisant la tendance à former des émulsions stables. Ce travail pourra également servir de base de départ dans d'autres domaines, comme l'étude des colonnes de lavages qui sont des systèmes diphasiques assez semblables.

Références

- ARAI, K., KONNO, M. et MATUNAGA, Y. (1977), "Effect of dispersed-phase viscosity on the maximum stable drop size for breakup in turbulent flow", *J. Chem. Eng. Jap.*, **10**, 325-330
- ATKINS, P.W. (1997), " *Physical Chemistry* ", Oxford University Press, Oxford
- BENTLEY, B.J. et LEAL, L.G. (1986a), "A computer-controlled four-roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two-dimensional linear shear flows.", *J. Fluid. Mech.* **167**, 219-240
- BENTLEY, B.J. et LEAL, L.G. (1986b), "An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady two-dimensional linear flows", *J. Fluid. Mech.* **167**, 241-283
- BERTRAND, F., TANGUY, P.A., THIBAUT, F. (1997), "Three-dimensional fictitious domain method for incompressible fluid flow problems", *Int J. Num. Meth Fl.* **25**(6), 719-736
- BOHM, M., WECHSLER, K. SCHAEFER, M. (1998), "Parallel moving grid multigrid method for flow simulation in rotor-stator configurations", *Int. J. Numer. Meth. Eng.* **42**(1), 175-189
- BROSEL, S et SCHUBERT, H. (1999), "Investigation on the role of surfactant in mechanical emulsification using high-pressure homogenizer with an orifice valve", *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 533-540
- BROSEL, S et SCHUBERT, H. (2000), "Corrigendum to "Investigation on the role of surfactant in mechanical emulsification using high-pressure homogenizer with an orifice valve"", *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 553-554
- CALABRESE, R.V. (1999), "Assessment of Rotor-Stator Mixing Devices", *The 17th Biennial North American Mixing Conference*. Banff, Alberta, Canada.

- CHESTERS, A.K. (1991), "The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding". *Trans. Inst. Engrs.* **69**, 259-270
- DALMAZZONE, C. (2000), "Génération mécanique des émulsions", *Oil & Gas Sci. Tech. Rev. IFP*, **55** (3), 281-305
- DAVIS, J.T. (1985), "A physical interpretation of drop sizes in homogenizers and agitated tanks, including the dispersion of viscous oils". *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1671-1676
- De BRUIJN, R.A. (1993), "Tipstreaming of drops in simple shear flows". *Chem Eng. Sci.* **48**, 277-284
- DICHARRY, C. (1994), "*Contribution à la modélisation de l'influence de paramètres physico-chimiques dans la fabrication d'émulsions en milieu turbulent et cisailé*", Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France
- EDWARDS, D.A., BRENNER, H. et WASAN, D.T. (1991), "*Interfacial Transport Processes and Rheology*". Butterworth-Heinemann, Stonheam, MA, USA
- ELEMANS, P.H.M., BOS, H.L., JANSSEN, J.M.H., et MEIJER, H.E.H. (1993), "Transient phenomena in dispersive mixing". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 267-276
- ELEMANS, P.H.M., JANSSEN, J.M.H., MEIJER, H.E.H., (1990), "The breaking thread method: the measurement of interfacial tension in polymer systems". *J. of Rheol.*, **34**, 1311-1325
- GLOWINSKI, R., PAN, T.W., PERIAUX, J. (1995), "*Fictitious domain/domain decomposition methods for partial differential equations*" in "*Domain based parallelism and problem decomposition methods in computational science and engineering*". David E. Keyes, Youcef Saad, Donald G. Truhlar Editors, SIAM Eds, Philadelphie, PA, USA
- GRACE, H.P. (1982), "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems", *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225-277
- HANSEN, S., PETERS, G.W.M. et MEIJER, H.E.H. (1999), "The effect of surfactant on the stability of a fluid filament embedded in a viscous fluid". *J. Fluid. Mech.*, **382**, 331-349
- HENZLER, H-J. et BIEDERMANN, A. (1996), *Chem. Ing. Tech.*, **68**, 1546-1561

- HINZE, J. (1955), "Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes". *AIChE J.* **1**, 288-295
- HINZE, J. (1959), "*Turbulence*", McGraw-Hill series in mechanical engineering, New-York
- IMHOF, A. et PINE, D.J. (1997), "Stability of nonaqueous emulsions". *J. Colloid Interf. Sci.*, **192**, 368-374
- ILINCA, F. et PELLETIER, D. (1999), "Positivity preservation and adaptive solution of two-equation models of turbulence". *Int. J. Therm. Sci.* **38**, 560-571
- JANSSEN, J.J.M., BOON, A. et AGTEROF, W.G.M. (1994), "Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow". *AIChE J.*, **40**, 1929-1939
- JANSSEN, J.J.M., BOON, A. et AGTEROF, W.G.M. (1997), "Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in plane hyperbolic flow". *AIChE J.*, **43**, 1436-1447
- JANSSEN, J.M.H. et MEIJER, H.E.H (1993), "Droplet breakup mechanisms: stepwise equilibrium versus transient dispersion". *J. Rheol.* **37**, 597-608
- JANSSEN, J.M.H., PETERS, G.W.M. et MEIJER, H.E.H., (1993), "An opposed jets device for studying the breakup of dispersed liquid drops". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 255-265
- KARBSTEIN, H. (1994), "*Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen*". Ph.D. Dissertation, Karlsruhe, Allemagne.
- KIM J., KLINE S. et JOHNSTON J. (1978), "*Investigation of separation and reattachment of a turbulent shear layer, flow over a backward facing step*". Report MD. 37, Mech. eng. Stanford University.
- KUMAR, S, GANVIR, V., SATYANAND, C. KUMAR, R et GANDHI, K.S. (1998), "Alternative mechanisms of drop breakup in stirred vessels". *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3269-3280
- KUMAR, S, KUMAR, R et GANDHI, K.S. (1991), "Alternative mechanisms of drop breakage in stirred vessels". *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2483-2489

- LACHAISE, J., MENDIBOURE, B., DICHARRY, C., MARION, G., BOURREL, M., CHENEVIÈRE, P. et SALAGER, J.L. (1995), "A simulation of emulsification by turbulent stirring". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **94**, 189-195
- LACHAISE, J., MENDIBOURE, B., DICHARRY, C., MARION, G. et SALAGER, J.L. (1996), "Simulation of overemulsification phenomenon in turbulent stirring". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **94**, 189-195
- DHATT, G et TOUZOT, G. (1984), "*Une présentation de la méthode des éléments finis*". Collection Université de Compiègne, Maloine S.A. Editeur, Paris, France
- LAUNDER B.E. et SPALDING D.B. (1974), "*The numerical computation of turbulent flows*". *Comput. Method. Appl. M.* **3**, 269-289
- Le CLAIR, M.L. (1995), "Optimize Rotor-Stator Performance Using Computational Fluid Dynamics". *The Paint and Coatings Industry Magazine*, **11**(3), 46-48
- LEVICH, V.G. (1962), "Physicochemical hydrodynamics". Prentice Hall, Englewood Cliffs
- LI, X. et POZRIKIDIS, C. (1997), "The effect of surfactants on drop deformation and on the rheology of dilute emulsions in Stokes flow". *J. Fluid Mech.*, **341**, 165-194
- MENDIBOURE, B. (1992), "*Contribution à la modélisation du rôle du tensioactif dans le processus d'émulsification en milieu semi-dilué*". Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, France.
- MILLIKEN, W.J. et LEAL' L.G. (1994), "The influence of surfactant on the deformation and breakup of a viscous drop: the effect of surfactant solubility". *J. Colloid Interf. Sci.*, **166**, 275-285
- MILLIKEN, W.J., STONE, H.A. et LEAL, L.G. (1993), "The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops". *Phys. Fluids A* **5**, 69-79
- MYERS, K.J., REEDER, M.F. et RYAN, D. (2001), "Power draw of high-shear homogenizer". *Can. J. Chem. Eng.*, **79**, 94-99
- MYERS, K.J., REEDER, M.F., RYAN, D. et DALY, G. (1999), "Get a fix on high-shear mixing". *Chem. Eng. Prog.*, **95** (11), 33-42

- NAGATA, S. (1975), "*Mixing: principles and applications*". Halsted Press, N.Y., N.Y., U.S.A.
- NALLASAMY, M. (1987), "Turbulence models and their applications to the prediction of internal flows: a review". *Computers and Fluids*, **15**(2), 151-194
- OTTINO, J.M., DeROUSSEL, P., HANSEN, S. et KHAKHAR, D.V. (2000), "Mixing and dispersion of viscous liquids and powdered solids". *Adv. Chem. Eng.* **25**, 105-204
- OVERBEEK, J.T. (1952), "*Electrochemistry of the double layer*". Colloid Science I, Irreversible systems, H.R. KRUYT, éditeur, Elsevier publishing compagny, NY, NY, 115-190
- OVERBEEK, J.T. (1952), "*Interaction between colloidal particles*". Colloid Science I, Irreversible systems, H.R. KRUYT, éditeur, Elsevier publishing compagny, NY, NY, 245-276
- SALAGER, J.L., MARQUEZ, L., PENA, A.A., RONDON, M., SILVA, F. et TYRODE, E. (2000), "Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2665-2676
- SALAGER, J.L., PEREZ_SANCHEZ, M. et GARCIA, Y. (1996), "Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size". *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 81-84
- SCHUBERT, H. et ARMBRUSTER, H. (1992), "Principles of formation and stability of emulsions". *Int. Chem. Eng.*, **32**, 14-28
- SCHUBERT, H. et ARMBRUSTER, H. (1992), "Principles of formation and stability of emulsions". *Int. Chem. Eng.* **32**, 14-28
- SCHUBERT, H. et STANG, M. (1997), "New developments in the production of food emulsions". *Proc. Deuxième Congrès Mondial de l'émulsion*, Bordeaux, France, **4**, 327-335
- SIDDIQUI, F.A. et FRANCES, E.I (1997), "Dynamic adsorption and tension of nonionic binary surfactant mixtures". *AIChE J.* **43**, 1569-1578
- SOON, S.Y, HARBIDGE, J., TITCHENER-HOOKER, N.J. et SHAMLOU, P.A. (1999), "Prediction of drop breakage in an ultra high velocity jet homogenizer". *3rd Int. Symp. Mixing Ind. Proc.*, Osaka, Japon, 147-153

- SPALART, P.R. (2000), "Strategies for turbulence modelling and simulations". *Int. J. Heat and Fluid Flow*, **21**, 252-263
- STANG, M, KARBSTEIN, H et SCHUBERT, H. (1997), "Influence of emulsifier adsorption kinetics and emulsification machine construction on dispersity of oil-in-water emulsions". *Special Pub. Royal Soc. Chem.*, **192**, 382-392
- STANG, M, MAZE, H. et SCHUBERT, H. (1997), "Influence of continuous phase viscosity on droplet size in continuous emulsification". *Proc. Deuxième Congrès Mondial de l'émulsion*, Bordeaux, France, **1-2-289**, 1-6
- STANG, M., KARSTEIN, H. et SCHUBERT, H. (1994), "Adsorption kinetics of emulsifiers at oil-water interfaces and their effect on mechanical emulsification". *Chem. Eng. Proc.*, **33**, 307-311
- STONE, H.A. (1994), "Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids". *Annu. Rev. Fluid Mech.* **26**, 65-102
- STONE, H.A. et LEAL, L.G. (1990), "The effect of surfactants on drop deformation and breakup". *J. Fluid Mech.* **220**, 161-186
- STREIFF, F.A., MATHYS, P. et FISCHER, T.U. (1997), "New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers". *Récents Prog. Génie Proc.*, **11** (31), 307-314
- TAISNE, L., WALSTRA, P. et CABANE, B. (1996), "Transfert of oil between emulsion droplets". *J. Colloid Interf. Sci.*, **184**, 378-390
- TAMBE, D.E. et SHARMA, M.M. (1993), "Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions". *J. Colloid Interf. Sci.*, **157**, 214-253
- TAYLOR, G.I. (1934), "The formation of emulsions in definable fields of flow". *Proc. R. Soc. A* **146**, 501-523
- TAYLOR, P. (1998), "Ostwald ripening in emulsions". *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **75**, 107-163
- TJABERINGA, W.J., BOON, A. et CHESTERS, A.K. (1993), "Model experiments and numerical simulations on emulsification under turbulent conditions". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 285-293

- TJAHJADI, M. et OTTINO, J.M. (1991), "Stretching and breakup of droplets in chaotic flows". *J. Fluid Mech.* **232**, 191-219
- TOBIN, T. et RAMKRISHNA, D. (1999), "Modeling the effect of drop charge on coalescence in turbulent liquid-liquid dispersions". *Can. J. Chem. Eng.*, **77**, 1090-1104
- TOMOTIKA, S. (1935), "On the instability of a cylindrical thread of viscous liquid surrounded by another viscous fluid". *Proc. Roy. Soc.*, **A150**, 332-337
- TSOURIS, C. et TAVLARIDES, L.L. (1994), "Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions". *AIChE J.*, **40**, 395-406
- Van de Ven, T.G.M. (1989), "*Colloidal hydrodynamics*". Academic Press, San Diego, CA, USA
- VAESSEN G.E.J. (1998), "*Coalescence and break-up modelling in a two-phase CFD code : theoretical framework*". BRITE/EURAM project BE 4322, report III-1
- WALSTRA, P et SMULDERS, P.E.A. (1998), "Emulsion formation", in *Modern Aspects of Emulsion Science*, P. Binks éditeur, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 56-99
- WALSTRA, P. (1993), "Principles of emulsion formation". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 333-349
- WILLE, M., LANGER, G et WERNER, U. (2001), "The influence of macroscopic elongational flow on dispersion processes in agitated tanks". *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 119-127
- YEUNG, P.K., XU, S. et SCREENIVASAN, K.R. (2002), "Schmidt number effects on turbulent transport with uniform mean scalar gradient". *Physics of Fluids*, **14**(12), 4178-4191

Annexe

Brevet FR2801057

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION EN CONTINU D'UNE ÉMULSION STABLE EAU-COMBUSTIBLE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE.

Un procédé de préparation en continu d'un combustible émulsionné eau dans huile permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée et éventuellement de faire recirculer le mélange obtenu, le procédé comprenant deux étapes, la première consistant de distribuer au moins une phase A constituée par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion et l'eau dans la phase hydrocarbonée pour une répartition spatiale homogène des gouttelettes d'eau de taille inférieure à 200 μm , et la deuxième au moyen d'un dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans le dispositif de mise en émulsion variant de une seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes.

La présente invention concerne un procédé en continu de préparation d'un combustible émulsionné, c'est à dire un mélange émulsionné d'eau et d'au moins un composé organique en vue de le distribuer comme les autres combustibles liquides de type carburant ou fiouls domestiques. Dans ces combustibles la phase organique est une coupe pétrolière, une huile végétale ou animale, ou tout autre combustible utilisé dans les véhicules motorisés et les chaudières domestiques, et plus généralement pour l'alimentation de moteurs à explosion et autres, et pour l'alimentation des appareils de production d'énergie. Cette invention concerne également le dispositif ou unité de mise en oeuvre industrielle de ce procédé en continu. De nombreux chercheurs se sont penchés sur les procédés de préparation de combustibles émulsionnés, mais se sont rapidement heurtés à leur mise en oeuvre difficile principalement liée au manque de

stabilité des émulsions obtenues. La stabilité au stockage de ces émulsions a fait l'objet d'une définition par la Direction Générale des Hydrocarbures du ministère français de l'industrie. Selon cette administration, une émulsion eau dans du gazole, donc dans un hydrocarbure, est considérée comme stable au stockage lorsque, maintenue à température ambiante, soit de 25°C à 20°C, pendant au moins quatre mois, on n'observe aucune rupture de l'émulsion en deux phases ou plus. Pour remédier au manque de stabilité des émulsions, les brevets DE 19 704 874, DD 216 863, US 5.445.656 et WO 9513 3023 ont proposé des procédés et des dispositifs de mise en émulsions combustibles susceptibles d'être embarqués à bord de véhicules terrestres, notamment des véhicules à moteur Diesel. Les émulsions décrites sont des émulsions de phase externe souvent aqueuse, cette émulsion pouvant être ultérieurement inversée par dilution ultérieure dans une phase organique combustible, comme dans le brevet DE 19 70474. L'émulsion décrite dans la demande WO 95-33023 contient moins de 20% d'eau qui constitue la phase externe de l'émulsion. Dans la demande WO 92-11927, il s'agit de préparer une émulsion concentrée contenant de 40% à 80% en volume d'eau, ce procédé consistant à préparer séparément un mélange fioul/additif désémulsifiant et un mélange eau à 5% d'alcool, à introduire ces deux mélanges à deux endroits distincts dans une boucle de circulation comprenant une pompe remplissant les deux fonctions de mise en émulsion et de mise en circulation du mélange dans la boucle. L'émulsion ainsi obtenue est récupérée à une autre extrémité sur la boucle. Dans la demande de brevet WO 95/27021, un combustible émulsionné est revendiqué, qui comprend 20% à 80% en volume d'eau, celle-ci constituant la phase externe de l'émulsion, de 2 à 20% en volume d'un alcool, le complément étant constitué par des hydrocarbures et au moins un additif émulsifiant non ionique. Les hydrocarbures introduits dans cette émulsion sont des essences, du kérosène, des gazoles, des fiouls synthétiques ou des dérivés d'huiles végétales ou animales. Le procédé revendiqué est un procédé de préparation d'émulsion en vrac, stable au moins trois mois, qui consiste à mélanger une solution eau/alcool avec un liquide composé d'hydrocarbures et d'un additif désémulsifiant. Dans aucune de ces demandes de brevet n'est décrite une méthode de préparation industrielle de

combustibles émulsionnés stables dans lesquelles la phase externe est constituée par une phase organique. Or, pour des raisons évidentes de compatibilité du combustible avec les équipements présents sur un véhicule, du réservoir au système d'introduction dans le moteur, on préfère utiliser un combustible dont la phase externe est identique à celle du combustible pour lesquels ces équipements ont été dimensionnés. Dans le cas de carburant dont la phase externe est aqueuse, les risques de corrosion des surfaces métalliques et/ou d'usure prématurée de matériaux élastomères sont accrus.

C'est pourquoi la Demanderesse a développé un premier procédé de fabrication en discontinu d'émulsions eau dans huile tel que décrit dans la demande de brevet français FR 98-1562-5 du 10 décembre 1998. De telles émulsions proposées par la Demanderesse dans la demande WO 97-34969, présentent l'avantage, comparées aux émulsions huile dans eau d'améliorer la combustion par la vaporisation brutale

des gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile dont l'effet est de disperser les hydrocarbures dans le chambre à combustion. (SAE 89 044 9 et SAE 92 04 64 de M. Tsukhara et coll., SAE 92 O198 de N. Sawa et coll.)

La présente invention vise la préparation de telles émulsions eau dans huile, donc à phase externe organique, stables pendant une période supérieure à 4 mois, mais cette fois-ci en continu en vue de la préparation soit d'émulsions utilisables directement comme carburants ou combustibles facilement distribution par une pompe, soit comme précurseurs de carburant ou combustible permettant de limiter les coûts de fabrication industrielle et les volumes de stockage et/ou

les frais de distribution jusqu'aux débits. On entend par précurseur de carburant ou de combustible, un combustible ou un carburant concentré qu'il suffit de diluer avec une phase hydrocarbonée pour obtenir le carburant ou le combustible. La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation en continu d'une émulsion eau/huile, de préférence eau dans huile, permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée par agitation et éventuellement à faire recirculer le mélange obtenu dans une boucle de circulation caractérisé en ce que dans une première étape, on distribue dans une phase hydrocarbonée au moins une phase A constituée par les additifs

nécessaires à la stabilisation de l'émulsion, l'eau et éventuellement tout additif utile pour la réalisation de l'émulsion, ces composés étant introduits seuls ou en mélange, la distribution des gouttes de chaque phase A dans la phase hydrocarbonée correspondant à une répartition spatiale homogène des gouttelettes d'eau de taille inférieure à 200 μ m, et dans une deuxième étape, lorsque toutes les phases A sont distribuées dans la phase hydrocarbonée, on réduit la taille des gouttes par dispersion au moyen d'un dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans le dispositif de mise en émulsion variant de une seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes.

Dans le cadre de la présente invention, on a constaté que la dispersion d'eau en gouttelettes dans les hydrocarbures est favorisée par l'effet conjugué des additifs stabilisant les émulsions et de la méthode de mise en émulsion en deux étapes, la première consistant en une distribution consécutive d'une ou plusieurs phases A dans la phase hydrocarbonée, la seconde consistant à mettre en émulsion stable le mélange eau/additifs/phase hydrocarbonée, les dispositifs de distribution et de mise en émulsion étant choisis de façon appropriée.

En outre, pour le procédé en continu selon l'invention, les additifs de stabilisation de l'émulsion sont introduits dans la phase hydrocarbonée et/ou la phase aqueuse.

Ainsi dans la première étape de l'invention, au moins une première phase A est constituée en tout ou partie par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion. Ainsi, on peut imaginer autant de phases A que d'additifs de mise en émulsion ou bien une seule phase A pour le mélange d'additifs ou le mélange d'additifs et l'eau, les cas intermédiaires n'étant pas exclus. On peut également introduire à ce stade les additifs spécifiques requis dans tout combustible comme notamment dans les carburants Diesel, ces additifs pouvant être des additifs de tenue à froid, des additifs de combustion, des anti-oxydants, des détergents etc....

Dans la phase A constituée d'eau, on peut introduire des additifs spécifiques au maintien des caractéristiques physiques et chimiques de cette eau, comme par exemple les additifs

anti-bactériens, les additifs anti-fongiques, les antigels et/ou tout additif nécessaire à l'utilisation de la dite émulsion.

Pour la distribution de chaque phase A dans la phase hydrocarbonée, le dispositif de distribution est choisi parmi le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques, les sonicateurs et les turbines agitées mécaniquement. Pour la formation de l'émulsion, le dispositif de mise en émulsion est choisi dans le groupe constitué par les rotors-stators multi-étagés ou non, les émulseurs tronconiques lisses ou cannelés, les mélangeurs statiques très cisaillants et les systèmes de turbines en ligne. Dans un mode préféré, le procédé selon l'invention peut comprendre une troisième étape supplémentaire consistant à recycler tout ou partie de l'émulsion formée dans la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution de la ou des phases A, le débit de recirculation variant de un à trois fois le débit de l'émulsion récupérée.

Une mise en oeuvre particulière du procédé consiste à diluer le mélange émulsionné dans une deuxième phase hydrocarbonée injectée au moyen d'un dispositif de dilution choisi dans le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement. Ce dispositif de dilution peut être disposé sur la ligne de production ou sur le lieu, du stockage ou encore avant le distributeur de carburant émulsionné. Dans ce cas, il est possible de transporter le précurseur de carburant ou de combustible sur le lieu de la distribution ce qui est une économie non négligeable sur le coût de transport de ces carburants ou combustibles émulsionnés, le volume à transporter étant moindre.

La présente invention a également pour objet l'émulsion obtenue par le procédé en continu de l'invention contenant de 5% à 20% en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

Cette émulsion peut être une émulsion concentrée appelée aussi précurseur d'émulsion eau dans l'huile, contenant plus de 20% en poids d'eau dans une première phase

hydrocarbonée qui est ultérieurement diluée dans une deuxième phase hydrocarbonée, ces deux phases pouvant être de même nature ou différentes.

L'invention concerne également le précurseur d'émulsion obtenu selon le procédé de l'invention qui comprendra de 20 à 90% en poids d'eau dans une phase hydrocarbonée, et préférentiellement de 40 à 70% en poids d'eau.

La présente invention a pour autre objet un dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'invention qui comprend :

- i) une conduite d'arrivée de la phase hydrocarbonée sur laquelle arrive au moins une conduite d'arrivée munie d'un dispositif de distribution d'au moins une phase A, de préférence deux conduites pour au moins deux phases A, une première conduite pour les additifs de stabilisation de l'émulsion et une deuxième conduite pour l'eau,
- ii) un dispositif de mise en émulsion disposé sur la dite conduite en aval des conduites d'arrivée des phases A,
- iii) une capacité de stockage sur la conduite de sortie du dispositif de mise en émulsion,
- iv) et éventuellement une conduite de dérivation d'une partie du mélange émulsionné ramenant la dite partie dans la conduite d'arrivée de la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution (3, 5).

Dans un autre mode, le dispositif peut comprendre en outre un dispositif de dilution disposé sur la conduite de sortie du dispositif de mise en émulsion, ce dispositif comprenant un distributeur et une capacité de stockage de l'émulsion diluée. Il est ainsi possible de prévoir des dispositifs de mise en émulsion et de stockage intermédiaires.

Un autre objet de l'invention est l'application du procédé en continu selon l'invention à la préparation d'émulsions combustibles, notamment d'émulsions eau/essence, eau/gazole et eau/fioul, ou de leur précurseur d'émulsion de phase externe hydrocarbonée.

Les figures A-1 et A-2 sont données pour illustrer l'invention. La figure 1 concerne le dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'invention permettant d'obtenir

directement l'émulsion comprenant au plus 20% d'eau ou un précurseur d'émulsion comprenant de 40 à 70% en poids d'eau. La figure A-2 correspond au dispositif de dilution du précurseur d'émulsion, ce dispositif pouvant être disposé sur la ligne de production du précurseur d'émulsion ou sur un site de distribution et(ou stockage de ce dernier avant utilisation).

La phase hydrocarbonée, carburant ou combustible, arrive par la ligne (1) dans le dispositif de mise en émulsion. Une première conduite (2) amène un ou plusieurs additifs arrivant par les voies (2i) et/ou l'eau dans le mélange à travers un premier dispositif de distribution (3), ce dispositif pouvant être l'un des dispositifs précédemment décrits. Éventuellement une deuxième conduite (4) amène l'eau et les additifs solubles provenant des voies (4i) via un dispositif de distribution (5), dans la conduite dans laquelle circulent la phase hydrocarbonée et les additifs précédemment introduits. La conduite (1) débouche ensuite dans le dispositif de mise en émulsion (6), la conduite de sortie (10) amenant la phase émulsionnée dans une capacité (7) de stockage comprenant une évacuation (8). Par la conduite (9), on peut faire recirculer tout ou partie de la phase émulsionnée en amont du dispositif de mise en émulsion (6), soit avant introduction des phases A ou juste avant le dispositif lui-même.

Dans la figure 2, le précurseur de carburant ou de combustible est amené du stockage ou par camion dans une conduite (20) dans laquelle on introduit une phase hydrocarbonée par la canalisation (21) et le dispositif de distribution (22), le produit obtenu étant envoyé vers la capacité de stockage ou la pompe de distribution (23) comprenant une évacuation (24). Le dispositif de distribution est analogue à ceux déjà utilisés dans la figure précédente.

Les exemples donnés ci-après visent à illustrer la mise en oeuvre de l'invention et ses caractéristiques essentielles sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE I

Le présent exemple consiste à décrire l'efficacité du procédé mis en oeuvre dans la présente invention, en particulier l'influence du choix des distributeurs et du dispositif de mise en émulsion sur la stabilité des émulsions.

Les essais ont été réalisés sur un pilote de taille semi-industrielle tel que décrit dans la figure 1. Cependant en amont de la conduite (1) est placée une cuve de stockage du gazole à mettre en émulsion et en amont de la conduite (2), une capacité pour stocker la composition d'additifs nécessaire à la stabilisation de l'émulsion. Les dispositifs de distribution (3) et (5) sont des vannes de mélange. Le mélange eau/additifs solubles dans l'eau est amené d'une cuve disposée en amont de la conduite (4).

Deux types de dispositif de mise en émulsion (6) ont été testés : ce sont des rotor stator multi-étagés qui laminent les gouttes d'eau dans un champ de vitesse tangentielle, la vitesse de rotation du moteur déterminant la vitesse périphérique ou tangentielle de laminage de ces gouttes. Il s'agit du DIPAX 3-6/6A de la compagnie IKA WORKS (dispositif D1) utilisable pour de petits volumes, et de l'émulseur homogénéiseur de la société VMI -RAYNERI (dispositif D2) pour des volumes semi- industriels.

On a préparé des émulsions eau/gazole à 13 et 26% en poids d'eau avec D2 et à 52% en poids d'eau avec D1 en présence de la combinaison d'additifs telle que décrite dans la demande de brevet WO 97-34969.

Au cours de ces essais, le gazole utilisé est un gazole répondant aux spécifications de la norme EN5 9 O. Le tableau A-I rassemble les résultats obtenus avec ces deux dispositifs.

Tableau A-1 : caractéristiques des exemples

Exemple	Dispositif	Teneur en eau (%)	Vitesse périphérique (m/s)	Temps de séjour (s)	Stabilité (mois)
D1	D1	10	25	1	2
		13	25	1	1
		16	25	1	0
D2	D2	10	25	14	2
		13	25	14	1
		16	25	14	0
		10	20	14	1
		13	20	14	0
		16	20	14	0
D3	D3	10	25	1	2
		13	25	1	1
		16	25	1	0

Dans ce tableau, la stabilité de l'émulsion est quantifiée par le temps mesuré entre la date de fabrication de l'émulsion et la date de rupture de l'émulsion, c'est à dire la date à laquelle il y a apparition d'eau libre au fond du récipient de stockage de l'émulsion.

On constate que l'efficacité de la fabrication varie selon la taille et la géométrie des rotor stator utilisés. Avec le dispositif D1, la vitesse périphérique doit être supérieure à 25 m/s pour un temps de séjour d'au moins une seconde. Dans le cas où cette vitesse est inférieure à 25 m/s et/ou le temps de séjour est inférieur à 1 seconde, l'émulsion se sépare en deux phases au-delà d'un ou 2 mois.

Avec le dispositif D2, de géométrie différente de D1, pour une vitesse périphérique supérieure à 25 m/s, le temps de séjour devra excéder 14 secondes pour une émulsion contenant 13% en poids d'eau. Si la vitesse périphérique est inférieure à 25m/s et/ou le temps de séjour est inférieur à 14 secondes, l'émulsion est instable et se sépare rapidement.

Plus la teneur en eau augmente avec le même dispositif, plus la vitesse périphérique et le temps de séjour doivent augmenter.

REVENDEICATIONS

Procédé de préparation en continu d'un combustible émulsionné eau dans huile permettant de mélanger les additifs, l'eau et une phase hydrocarbonée par agitation et éventuellement à faire recirculer le mélange obtenu dans une boucle de circulation caractérisé en ce que dans une première étape, on distribue au moyen d'un dispositif de distribution dans la phase hydrocarbonée au moins une phase A constituée par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion, l'eau et éventuellement tout additif utile pour la mise en œuvre de l'émulsion, ces composés étant introduits seuls ou en mélange, la distribution des gouttes de chaque phase A dans la phase hydrocarbonée correspondant à une répartition spatiale homogène des gouttelettes d'eau de taille inférieure à 200 μm , et dans une deuxième étape, toutes les phases A étant distribuées dans la phase hydrocarbonée, on réduit la taille de la dispersion au moyen d'un dispositif de mise en émulsion de vitesse périphérique en mouvement d'au moins 10 m/s, de préférence supérieure à 25 m/s, et autorisant un temps de séjour dans le dispositif de mise en émulsion variant de une seconde à 80 secondes, de préférence de 2 à 30 secondes.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que au moins une première phase A est constituée en tout ou partie par les additifs nécessaires à la stabilisation de l'émulsion.

3 - Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que au moins une deuxième phase A est constituée par l'eau, comprenant éventuellement les additifs anti - bactériens et/ou tout additif nécessaire à l'utilisation de la dite émulsion.

4 - Procédé selon les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le dispositif de distribution est choisi parmi le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement.

5 - Procédé selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le dispositif de mise en émulsion est choisi dans le groupe constitué par les rotors- stators multi -étagés ou non, les émulseurs tronconiques lisses ou cannelés, les mélangeurs statiques très cisailants et les systèmes de turbines en ligne.

6 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 5 caractérisé en ce que dans une troisième étape, l'émulsion formée est recyclée en tout ou partie dans la conduite d'arrivée de la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution des phases A, le débit de recirculation variant de un à trois fois le débit de l'émulsion récupérée.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le mélange émulsionné est dilué dans une deuxième phase hydrocarbonée au moyen d'un dispositif de dilution choisi dans le groupe constitué par les systèmes de piquage à orifice, les frittés, les mélangeurs à jets impactants, les têtes de mélange, les mélangeurs statiques et les turbines agitées mécaniquement.

8 - Émulsion obtenue selon le procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle contient de 5 à 20% en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

9 - Émulsion selon la revendication obtenue par dilution dans une deuxième phase hydrocarbonée d'un précurseur d'émulsion obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5, contenant plus de 20% en poids d'eau dans une première phase hydrocarbonée, les deux phases hydrocarbonées étant de même nature.

10 - Précurseur d'émulsion d'une émulsion selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il contient de 20% à 90% en poids d'eau, de préférence entre 40 et 70% en poids d'eau dans la phase hydrocarbonée.

11 - Dispositif de mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il comprend :

i) une conduite d'arrivée (1) de la phase hydrocarbonée sur laquelle arrive au moins une conduite d'arrivée munie d'un dispositif de distribution (3, 5) d'au moins une phase A, de préférence deux conduites pour au moins deux phases A, une première conduite (2) pour les additifs de stabilisation de l'émulsion et une deuxième conduite (4) pour l'eau,

ii) un dispositif de mise en émulsion (6) disposé sur la dite conduite en aval des conduites d'arrivée des phases A,

iii) une capacité de stockage (7) sur la conduite (10) de sortie du dispositif (6),

iv) et éventuellement une conduite de dérivation (9) d'une partie du mélange émulsionné ramenant la dite partie dans la conduite d'arrivée (1) de la phase hydrocarbonée en amont des dispositifs de distribution (3, 5).

12 - Dispositif selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comprend sur la conduite de sortie du dispositif (6) ou de la capacité (7) ou (20) un dispositif de distribution (22) identique aux dispositifs (3) et (5) et une capacité de stockage (23), la phase hydrocarbonée de dilution étant amené via la conduite (21).

13 - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 à la préparation d'émulsions combustibles eau-essence, eau-gazole et eau-fioul ou de leur précurseur d'émulsion de phase externe hydrocarbonée.

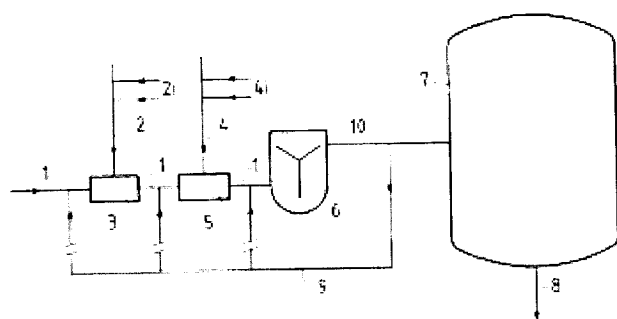


Figure A-1 : principe de mise en émulsion

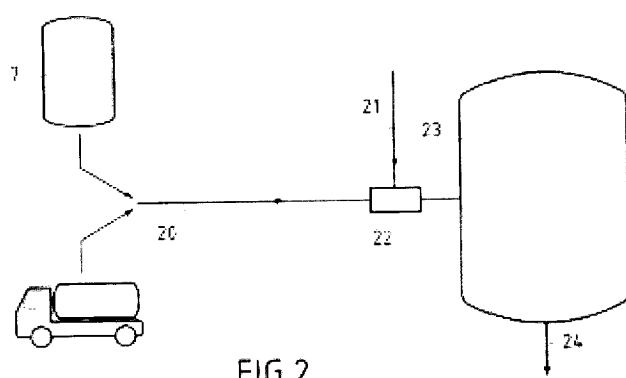


FIG.2

Figure A-2 : principe de dilution